



БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ВЫПУСК 8

В. А. ИЛЬИН

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ Д-РА ТЕХН. НАУК
ПРОФ. П. М. ВЯЧЕСЛАВОВА**



**Ленинград
„Машиностроение“
Ленинградское отделение
1977**

6П4.52

И46

УДК 621.357.7 : 621.315.61 (04)

Ильин В. А.

И46 **Металлизация диэлектриков. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977.**

80 с. с ил. (б-чка гальванотехника).

В брошюре рассмотрены способы химико-электролитической металлизации различных диэлектрических материалов. Приведены составы растворов для химической металлизации меднением и никелированием, а также свойства и область применения покрытий на пластмассах и на неорганических материалах.

Представлены сведения о производстве печатных плат, основанном на процессах металлизации диэлектрических материалов.

Брошюра рассчитана на рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов. Она также может быть полезна технологам гальванических цехов.

$\frac{31104-118}{038(01)-77} 118-77$

6П4.52

ИБ № 559

Виталий Алексеевич И л ь и н

**МЕТАЛЛИЗАЦИЯ
ДИЭЛЕКТРИКОВ**

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 8)

Редактор издательства *Г. Г. Степанова*

Обложка *Н. А. Андреева*

Технический редактор *В. Ф. Костина*

Корректор *А. И. Лавриненко*

Сдано в набор 30/III 1977 г. Подписано к печати 14/VII 1977 г.

М-69584 Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 3

Прив. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 4,47 Тираж 20 000 экз.

Зак. № 100. Цена 15 к.

Ленинградское отделение издательства «МАШИНОСТРОЕНИЕ»
191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10.

$\frac{31104-118}{038(01)-77} 118-77$ © Издательство «Машиностроение», 1977 г.

Предисловие

Непрерывное развитие всех отраслей машиностроения и приборостроения обусловило значительное расширение области применения электролитических и химических покрытий.

Путем химического осаждения металлов в сочетании с гальваническим созданы металлические покрытия на самых разнообразных диэлектриках: пластмассах, керамике, ферритах, ситалле и других материалах. Изготовление деталей из этих материалов с металлизированной поверхностью обеспечило внедрение новых конструктивно-технических решений, улучшение качества изделий и удешевление производства аппаратуры, машин, предметов широкого потребления.

Детали из пластмасс с металлическими покрытиями широко используются в автомобилестроении, радиотехнической промышленности и других отраслях народного хозяйства. Особенно большое значение процессы металлизации полимерных материалов приобрели в производстве печатных плат, являющихся основой современных электронных приборов и радиотехнических изделий.

В брошюре даны необходимые сведения о процессах химико-электролитической металлизации диэлектриков, приведены основные закономерности химического осаждения металлов. Указаны особенности электролитических покрытий при металлизации пластмасс. Уделено значительное внимание технологии производства печатных плат, а также даны методы анализа растворов, применяемых в процессах металлизации, и способы их приготовления и корректирования.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Пластмассовые детали получили большое распространение в современной технике и в изделиях бытового применения. Широкое применение пластмасс обусловлено в первую очередь минимальной трудоемкостью создания деталей любой сложной формы и низкой стоимостью исходных материалов. В зависимости от назначения деталей или предъявляемых к ним требований по механической прочности, теплостойкости, электроизоляционным качествам, а также по декоративным свойствам применяют различные полимерные материалы.

В основном пластмассы делятся на два типа — термоактивные и термопласты. Первый тип материалов характеризуется более полной степенью полимеризации, в результате чего изделия из таких пластмасс (карболит, АГ-4, ДСВ) не подвергаются деформациям при воздействии повышенных температур и отличаются повышенной хрупкостью. Второй тип пластмасс, термопласты, к которым относятся, например, такие материалы как полиэтилен, полипропилен, поликарбонаты, СТАН, СНК, АБС и др. отличаются пластичностью при нагревании и легко деформируются.

Несмотря на целый ряд положительных качеств детали из пластмасс обладают недостатками, ограничивающими их еще более широкое применение. К числу таких недостатков следует отнести:

- а) слабую износоустойчивость;
- б) плохую теплопроводность;
- в) недостаточную устойчивость к воздействию света и растворителям;
- г) невозможность соединения деталей пайкой;
- д) отсутствие электропроводности;
- е) выделение газообразных продуктов и постепенное старение;
- ж) низкие декоративные качества.

Все перечисленные выше недостатки устраняются после нанесения на поверхность пластмассовых деталей слоя металлического покрытия. Вид покрытия подбирается в зависимости от назначения детали. Так, для декоратив-

ных целей самым распространенным видом покрытия является трехслойное покрытие медь—никель—хром. Для обеспечения хорошей электропроводности пластмассовые детали приборов покрывают слоем серебра. Для создания возможности пайки пластмассовых деталей с металлическими на пластмассовые детали наносят слой олова или его сплавов со свинцом (ПОС-60). Металлизация пластмасс за последние годы получила очень широкое и разнообразное применение.

Для улучшения декоративных качеств изделий металлизации подвергают ручки настройки, внешние детали радиоприемников, магнитофонов, отдельные детали легковых автомобилей, водопроводную арматуру (краны, души, штуцера и пр.), корпуса часов, детали авторучек, пуговицы, столовые приборы и т. д. В приборостроении металлизации подвергают детали, служащие электрическими или магнитными экранами, токонесущие элементы конструкций, волноводные устройства, шкалы, эмблемы и т. д.

Особо большое значение имеют процессы металлизации пластмасс в производстве печатных плат. Меднением отверстий в диэлектрическом основании (стеклопластики) получают слой металла, необходимый как для впаивания в отверстия выводов радиокомпонентов, так и для соединения проводников, расположенных на различных слоях печатной платы.

2. СПОСОБЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

В промышленности получили применение три способа металлизации: напыление жидкого металла; вакуумное напыление металлов; химико-электролитическая металлизация.

Первый способ, заключающийся в нанесении расплавленного металла действием сжатого воздуха, получил весьма ограниченное применение из-за большой неравномерности покрытий, весьма грубой поверхности металлического слоя, слабого сцепления напыленного металла с поверхностью.

Способ вакуумной металлизации заключается в конденсации паров металла на покрываемой поверхности в вакуумных установках. Этот способ весьма эффективен при получении тонких (0,1—1,0 мкм) слоев металла на

мелких деталях, обрабатываемых в барабане насыпью. Тонкие слои покрытия обладают плохой изнosoустойчивостью и поэтому пригодны лишь для деталей, не подвергающихся трению или воздействию рук рабочих при сборке или рук потребителей при эксплуатации. Вакуумный способ металлизации по сравнению с химико-электролитическим в большинстве случаев не имеет преимуществ. Следует отметить также, что при вакуумном напылении значительно больший расход материалов и электроэнергии.

Химико-электролитическая металлизация производится путем обработки пластмассовых деталей в растворах, в которых металлические покрытия получают в результате восстановления ионов металла, присутствующих в растворе, под действием восстановителей. Полученный тонкий слой восстановленного металла затем усиливается гальваническим (электролитическим) способом до необходимой толщины. Химико-электролитический способ металлизации характеризуется возможностью получения большого ассортимента покрытий по видам и толщинам, не требует для его осуществления сложного оборудования, обеспечивает получение равномерных по толщине покрытий и хорошее сцепление покрытий с основой.

Химическое восстановление металлов на поверхности пластмассы является основной операцией при получении токопроводящего слоя. В промышленности используются для этой цели такие металлы, как медь, серебро, никель, кобальт. Соответственно операции называются химическим меднением, химическим никелированием и т. д.

Процессы химического осаждения металлов на диэлектрики существенно отличаются от аналогичных процессов осаждения покрытий на металлические детали. Это отличие заключается главным образом в способах подготовки поверхности: химическому осаждению металлов на пластмассы предшествуют операции обезжиривания, травления и активирования. Значение последней операции особенно велико; в результате ее выполнения на поверхности пластмассы образуются микроскопические зародыши обычно из палладия или серебра диаметром в несколько десятков ангстремов (50—100 Å), которые служат катализаторами последующей реакции химического восстановления металлов. В результате химического

восстановления металлов (меди, серебра) создается первичный слой металла, на который методами электрохимического осаждения обычно наносится слой меди, а затем любой другой металл, выполняющий функции основного металлического покрытия.

Таким образом, технологический процесс химико-электролитической металлизации пластмассовых изделий состоит из следующих основных операций:

- подготовка поверхности;
- активация поверхности;
- химическое меднение или никелирование;
- гальваническое меднение;
- гальваническое нанесение покрытия.

Прочность сцепления (адгезия) металлических покрытий с поверхностью пластмассы зависит от способов подготовки поверхности и природы пластмассы и колеблется в очень широких пределах от 140 до 500 кгс/см². Иногда прочность сцепления металлических покрытий с диэлектрическими материалами выражают величиной усилия отрыва полоски металлического покрытия шириной 1 мм. В этом случае величина адгезии металлических покрытий составляет 700—3000 гс/мм. Указанные величины прочности сцепления металлических покрытий с пластмассой значительно уступают величине прочности сцепления гальванических покрытий с металлическим основанием. Однако, как свидетельствует многолетний опыт эксплуатации металлизированных пластмассовых изделий, указанная выше прочность сцепления покрытий является вполне достаточной при эксплуатации изделий даже в самых жестких условиях, когда детали подвергаются вибрации, трению и температурным перепадам.

Толщина металлических покрытий на пластмассовых деталях не имеет такой дифференциации как аналогичные покрытия на металлических деталях, так как нет необходимости защищать пластмассу от коррозии, поэтому варианты покрытий по толщине не многочисленны и по существу не зависят от условий эксплуатации изделий. В табл. 1 представлены наиболее употребительные в технике варианты металлических покрытий, их условные обозначения на чертежах и рекомендованные толщины покрытий.

При нанесении декоративных покрытий подслой меди и никеля получают в электролитах с блескообразующими добавками, на что указывает индекс б в данных табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Металлические покрытия на деталях из пластмасс

Вид покрытия	Суммарная толщина покрытия, мкм	Обозначение в технической документации	Назначение покрытий
Серебряное	24—36 (химическая медь до 1, медь 12, серебро 12)	ХимМ.М12.Ср12	Экранирование, создание электропроводности
Сплав олово—висмут	24—36 (химическая медь до 1, медь 12, олово—висмут 12)	ХимМ.М12.О-Вн12	Обеспечение пайки
Сплав олово—свинец	24—36 (химическая медь до 1, медь 12, олово—свинец 12)	ХимМ.М12.О-С12	То же
Никелевое	18—24 (химическая медь до 1, медь 12, никель 6)	ХимМ.М12.Н6	Декоративная отделка
Хромовое	30—42 (химическая медь до 1, медь 3, медь 186, никель 96, хром до 1)	ХимМ.М3.М186.Н96.Х	То же

В качестве первого слоя металлизации вместо химического меднения (химическая медь до 1 мкм) можно применять химическое никелирование с толщиной покрытия 1—5 мкм.

3. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ.

Подготовка поверхности перед химико-электролитической металлизацией заключается в механической или химической обработке с целью создания на поверхности шероховатости, обеспечивающей необходимую прочность сцепления, а также с целью удаления жировых пленок, которые образуются в процессе изготовления деталей или в результате хранения их на воздухе.

Механическая подготовка. К механическим способам подготовки поверхности относятся такие, как абразивная обдувка сухим абразивом или абразиво-водной пульпой (гидроабразивная обработка). В условиях единичного или опытного производства необходимую шероховатость поверхности получают обработкой шлифовальной шкур-

кой. Мелкие детали можно обрабатывать во вращающихся барабанах вместе с абразивными материалами. Обдувка абразивными порошками или песком является наиболее распространенным способом, так как при этом обеспечивается наиболее однородная обработка поверхности и достигается высокая производительность. В качестве абразива используют корунд, карборунд или наждачный порошок с размером частиц в пределах 40—100 мкм.

Адгезия металлических покрытий зависит от величины зерен абразивных порошков. Так, например, при обдувке полиэтилена абразивным порошком с размером частиц 40 мкм прочность сцепления покрытия составляет 250 гс/мм, при использовании абразива с размером частиц 70—75 мкм прочность сцепления покрытия возрастает до 600 гс/мм. Однако увеличение размеров частиц абразивов улучшает прочность сцепления до определенных пределов, выше которых сцепление не возрастает несмотря на увеличение размеров частиц абразивных материалов.

Механическая обработка поверхности пластмасс не позволяет получить достаточно хорошее сцепление покрытий с поверхностью и в то же время значительно ухудшает декоративные качества поверхности. По этим причинам механическая подготовка производится в ограниченных масштабах и повсеместно заменяется химическими способами обработки поверхности (травление). В основном механическая обработка применяется при металлизации термореактивных пластмасс, таких как пресс-материалы типа АГ-4, карболиты из пресс-порошков марок К-18-2, К-124-38 и других пластмасс, полученных в результате полимеризации фенолформальдегидных композиций.

Обработку абразивными порошками осуществляют в установках, где водная пульпа (смесь воды и электрокорунда с зернистостью № 12, 16, 20) подается сжатым воздухом под давлением 1,5—2,0 кгс/см². Продолжительность обработки подбирается опытным путем в зависимости от размеров деталей, природы пластмассы и требуемой шероховатости. Обычно контакт абразивных материалов с поверхностью деталей длится в пределах 1—3 с. В случае применения сухих абразивных порошков продолжительность сокращается до 0,5—1 с. По окончании этой операции производится обдувка чистым сжатым

воздухом для удаления оставшихся на поверхности частиц абразива и разрушенной пластмассы.

Обезжиривание. Обезжиривание производят с целью удаления с поверхности различных загрязнений в виде жировых пленок, а также различных смазок, которые использовались при прессовании деталей. Операция обезжиривания выполняется погружением деталей в щелочной раствор состава, г/л:

Тринатрийфосфат Na_3PO_4	15—20
Сода кальцинированная Na_2CO_3	15—20
Средство моющее «Прогресс»	5—10

Температура раствора 50—60° С, продолжительность обработки от 5 до 15 мин.

В том случае, если поверхность детали после обезжиривания плохо смачивается водой, операцию повторяют.

При наличии на поверхности смазочных материалов, не удаляемых щелочной обработкой, рекомендуется промыть поверхность органическими растворителями, не растворяющими пластмассу и не вызывающими ее набухание. Наиболее подходящими для этой цели растворителями являются трихлорэтилен, уайт-спирит, бензин. Применяя органические растворители, следует иметь в виду, что они представляют большую опасность в пожарном отношении или же очень токсичны (трихлорэтилен), поэтому обезжиривание органическими растворителями необходимо производить строго соблюдая установленные правила техники безопасности, а обезжиривание в трихлорэтилене — в специальных установках, исключающих выделение паров растворителя в помещение.

Травление. Операция травления имеет очень важное значение в процессах металлизации пластмасс, так как она обуславливает возможность получения прочносцепленных металлических покрытий.

В результате химической обработки в растворах, содержащих сильные окислители, поверхностный слой пластмассы подвергается частичному разрушению с образованием микрошероховатости и изменяется химическая природа выходящих на поверхность полимерных молекул. Поверхностный слой становится гидрофильным, т. е. легко смачиваемым водой, вследствие образования полярных групп. Весьма характерным является процесс травления деталей из пластмассы типа АБС, специально

разработанной для изготовления деталей, подвергающихся металлизации. Эта пластмасса представляет собой акрилбутадиенстирольную композицию и относится к категории термопластов. При травлении АБС-пластмассы происходит избирательное растворение бутадиеновой составляющей, вследствие чего на поверхности создаются микроуглубления, незаметные для невооруженного глаза, схематически показанные на рис. 1. Внешне характер поверхности не изменяется, так как она остается по-прежнему гладкой и блестящей, но образовавшиеся по всей поверхности микроуглубления обеспечивают высокую прочность сцепления металлического слоя вследствие заполнения этих углублений частицами металла при химическом меднении или никелировании. Благодаря указанной особенности травления АБС-пластмассы широко применяются для деталей, металлизация которых производится с целью

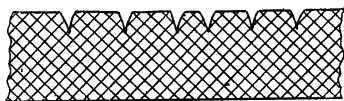


Рис. 1. Поверхность травленной АБС пластмассы

повышения декоративных качеств изделия. Никелированная или хромированная пластмассовая деталь при использовании блестящих покрытий неотличима по внешнему виду от хорошо полированных металлических хромированных или никелированных деталей. Механизм травления сополимеров стирола типа СНП, МСН, НСМ аналогичен вышеописанной схеме, хотя и не столь четко выражен. Другие типы пластмасс при травлении подвергаются поверхностному разрушению, вследствие которого создается необходимая шероховатость.

В литературе рекомендуется чрезвычайно большое количество травильных растворов, иногда мало отличающихся друг от друга, однако практическое применение получили сравнительно немногие из них. В табл. 2 представлены составы травильных растворов, испытанные в производственных условиях для наиболее употребительных пластмасс. Следует заметить, что по рецептурам, приведенным в табл. 2, производится приготовление свежих травильных растворов; в процессе травления пластмасс происходят весьма существенные изменения в составе растворов, которые практически невозможно установить химическим анализом в заводских условиях.

Т а б л и ц а 2. Составы растворов и режимы травления

Тип пластмассы	Содержание компонентов, г/л				Режим травления	
	Хромо- вый ан- гидрид	Кисло- та сер- ная	Кислота фосфор- ная	Едкий натр	Темпера- тура, °С	Время обработ- ки, мин
АБС-пластмассы	370	400	—	—	65—70	10—15
	65	700	—	—	50—55	10—20
Полиэтилен	80	1460	—	—	80—85	15—20
Полипропилен	80	1460	—	—	80—90	20—30
АГ 4с	15	770	460	—	105— 110	15—20
Дозированный стек- ловолокнит ДСВ-2Р-2М	15	770	460	—	90—95	15—20
Поликарбонат	—	—	—	300	100— 105	20—30

По этой причине растворы трудно поддаются корректированию, а по их выработке, что определяется по значительному увеличению времени травления, растворы полностью заменяются. Травление пластмасс, как химический метод подготовки поверхности, обеспечивает более высокую величину прочности сцепления по-
крытий по сравнению с механической подготовкой.

Т а б л и ц а 3. Прочность сцепления (гс/мм) металлического покрытия с пластмассами

Виды пластмасс	Травле- ние	Абразив- ная об- работка
АБС-пластмасса	800— 1000	500— 800
Полиэтилен	1500— 3000	1000— 1500
Поликарбонаты	500— 600	400— 500
АГ-4с	800	300— 500

В табл. 3 приведены данные о прочности сцепления металлического слоя с пластмассовой поверхностью, подвергнутой травлению или абразивной обработке.

После выполнения операции травления необходимо очень тщательно отмыть поверхность пластмассовых деталей от остатков кислот и других компонентов травильных растворов. Поэтому промывка деталей производится последовательно в трех промывочных ваннах:

- промывка в холодной проточной воде 1—2 мин;
- промывка в горячей проточной воде 15—30 с;
- промывка в холодной проточной воде 15—30 с.

С целью снижения расхода воды при выполнении промывочных операций рекомендуется использовать двухсекционные ванны каскадного типа.

II МЕТАЛЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

4. НАЗНАЧЕНИЕ И СПОСОБЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

К неорганическим диэлектрическим материалам относится большая группа материалов, в которую входят керамические изделия, фарфор, стекло, кварц, слюда, ситаллы, ферриты.

Металлизация неорганических диэлектриков применяется с целью придания поверхности деталей из этих материалов свойств металла: электропроводности, теплопроводности, способности к пайке. Металлизация стекла широко применяется для получения зеркал.

В зависимости от назначения изделия и способа металлизации толщина металлического покрытия может изменяться в больших пределах от нескольких долей микрона до 50 мкм. Для обеспечения пайки керамических и ферритовых деталей толщина покрытия составляет 12—50 мкм. Для создания электропроводности толщина покрытия колеблется в пределах 6—18 мкм. Весьма тонкие покрытия (0,1—1,0 мкм) получают при серебрении или алюминировании стекла в производстве зеркал или полупрозрачных покрытий деталей оптических систем.

Способы металлизации диэлектрических материалов наиболее распространены в области точного приборостроения и радиоэлектроники. Металлизацию в виде сплошного покрытия применяют для керамических корпусов микросхемных устройств, но чаще всего производят частичную металлизацию поверхности для получения проводниковых элементов электрических схем, нанесенных на диэлектрические материалы.

Соответствующим подбором видов покрытий и их толщины на подложках из керамических материалов, а также таких материалов, как ситаллы, и некоторых других получают очень сложные электрические схемы, в состав которых входят сопротивления, индуктивности, емкости, проводники и тому подобные электрические эле-

менты в виде тонких пленок. Сочетанием металлических покрытий с вытравливанием рельефа производят шкалы и различные рисунки на стекле, фарфоре и на некоторых видах керамики. Прочность сцепления металлических покрытий в зависимости от способа металлизации и состояния поверхности покрываемого материала составляет 25—200 кгс/см².

Промышленное применение в настоящее время получили следующие способы металлизации:

вжигание металлов в поверхность диэлектрического материала;

металлизация вакуумным напылением металла;

металлизация распылением расплавленного металла;

химико-электролитическая металлизация.

С п о с о б в ж и г а н и я металлосодержащих паст является способом, специфичным для неорганических диэлектриков, обладающих высокой термостойкостью.

Получение металлического слоя данным способом осуществляется путем нанесения на поверхность специальных составов — паст, содержащих соли металла, флюсующие компоненты и связующие вещества. После подсушки паст на воздухе или в термостатах следует термическая обработка при высоких температурах (до 800° С), в процессе которой образуются металлические расплавы, диффундирующие в поверхностный слой диэлектрика. Типичными примерами получения металлического слоя вжиганием является использование серебрясодержащих паст, состав которых значительно меняется в зависимости от материала диэлектрика и назначения покрытия. Состав (%) наиболее распространенной серебрясодержащей пасты при температуре вжигания 600—700° С следующий:

Окись серебра	70—75
Свинец борнокислый	1—2
Канифольно-скипидарный раствор	20—25

Толщина покрытия, полученного вжиганием, составляет 5—40 мкм. Приготовление паст является весьма сложной операцией и подробно описывается в специальных технологических инструкциях. Ниже представлены основные сведения по технике приготовления паст. Перед приготовлением паст отдельно взятые компоненты тщательно растираются в ступке (в малых количествах)

или размалываются в шаровых мельницах с фарфоровыми шарами и затем просеиваются через мелкое сито (сетка № 80—100). Измельченные компоненты отвешивают в необходимом количестве в соответствии с принятой рецептурой и тщательно перемешивают, растирая их в ступке, куда добавляют скипидар до получения однородной сметанообразной массы. В том случае, когда приготавливают большое количество пасты, эту операцию выполняют в шаровых мельницах.

Металлизация вакуумным напылением металла осуществляется с помощью специальных установок. Описание их и режимы нанесения покрытий описаны в специальных руководствах. Для этого метода характерно получение тонких покрытий толщиной менее 1 мкм.

Металлизация распылением расплавленного металла (шоопирование) применяется сравнительно редко вследствие того, что слой металла получается неравномерным, пористым и плохо сцепленным с основой.

Химико-электролитическая металлизация неорганических диэлектриков, как и пластмасс, осуществляется в две стадии:

1) осаждение химическим способом слоя меди, никеля или серебра;

2) электролитическое осаждение металла покрытия.

Первая стадия осуществляется по технологии, аналогичной технологии металлизации пластмасс, т. е. последовательное выполнение операций активации и химического восстановления металлов.

Вторая стадия также выполняется по стандартным технологическим процессам, принятым в технологии покрытия деталей или в технологии металлизации пластмасс. Существенным отличием технологии металлизации неорганических диэлектриков от технологии металлизации пластмасс является способ подготовки поверхности, учитывающий специфику обрабатываемых материалов.

5. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

В зависимости от природы металлизироваемых материалов способы подготовки поверхности, преследующие основную цель — создание микрошероховатостей и

очистку поверхности от загрязнений, — несколько отличаются друг от друга.

Силикатные материалы, такие как стекло, кварц, еиталлы, слюда и т. д., подвергаются сначала химическому обезжириванию, а затем обработке в хромовой смеси и в растворе плавиковой кислоты.

Для химического обезжиривания детали погружают на 10—15 мин в щелочной раствор состава, г/л:

Едкий натр NaOH	40—50
Сода кальцинированная Na_2CO_3	50—80
Тринатрийфосфат Na_3PO_4	40—50
Поверхностно-активное вещество ОС-20	3—8

Раствор подогревается до температуры 60—70° С.

После химического обезжиривания следуют последовательные промывки в горячей и холодной проточной воде.

С целью окончательной очистки поверхности от инородных материалов производится обработка в хромовой смеси, содержащей от 10 до 30 г двуххромовокислого калия на 500—600 мл концентрированной (плотность 1,84 г/см³) серной кислоты при комнатной температуре. Продолжительность обработки от 20 мин до 1—1,5 ч. Для отмывки деталей от хромовой смеси промывку в проточной воде производят в течение 2—3 мин.

С целью матирования поверхности, т. е. создания микрошероховатости, необходимой для получения прочного сцепления покрытия, используют растворы, содержащие плавиковую кислоту, которая активно растворяет материалы, содержащие соединения кремния. Составы растворов приготавливаются смешиванием концентрированной серной кислоты и фтористоводородной кислоты (плавиковой) в отношении 4:1 и более. Обработка производится при комнатной температуре в течение 5—10 мин. После промывки в проточной воде и в дистиллированной следуют операции сенсibilизации, активации и химического осаждения металлов.

Ферритовые материалы после обезжиривания в щелочном растворе и промывок подвергаются кипячению в растворе перекиси водорода (10—15%-ного) и легкому травлению в смеси кислот, л:

Кислота фтористоводородная HF	1
Кислота серная H_2SO_4	2
Кислота соляная HCl	1
Вода	1

Продолжительность операции 1—10 с.

Подготовка поверхности керамических деталей обычно ограничивается щелочным обезжириванием и тщательной промывкой. Химическая обработка с целью создания микрошероховатостей обычно не требуется, так как поверхность керамических деталей имеет всегда шероховатость, достаточную для получения хорошего сцепления покрытий.

III ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

6. СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЕ

Реакции химического восстановления металлов (медь, никель) являются реакциями автокаталитическими, т. е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Но для начального периода восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность имела каталитические свойства, которые создаются в результате выполнения операции, получившей название активирование. Активирование заключается в том, что на обрабатываемую поверхность наносятся химическим путем чрезвычайно малые количества металлов, являющихся катализаторами реакции химического восстановления. Такими катализаторами являются коллоидные частицы или малорастворимые соединения палладия, платины, золота, серебра. Наибольшее распространение получил палладий как более дешевый металл и металл, обладающий высокой каталитической активностью.

Образование каталитического слоя в виде металла, находящегося в коллоидном состоянии, — процесс весьма сложный и осуществляется обычно в две стадии:

первая стадия — нанесение пленки раствора, восстанавливающего каталитический металл (палладий) из раствора его соли;

вторая стадия — погружение в раствор соли металла-катализатора и восстановление его до металлического состояния в пленке раствора, прилегающей к поверхности диэлектрика. Первую стадию обработки называют

сенсibiliзирова­нием, а вторую стадию — активирова­нием.

В целом процесс образования каталитической поверх­ности называют сенсактивированием.

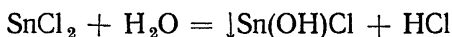
В некоторых технологических процессах металлизации пластмасс обе стадии совмещают в одной операции.

Сенсибилизирование. Самым эффективным способом сенсибилизирования является обработка поверхности в растворе солей двухвалентного олова.

Одним из наиболее распространенных растворов сенсибилизатора является раствор состава, г/л:

Олово двуххлористое $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20—25
Кислота соляная HCl	40—60

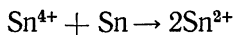
Соляная кислота необходима для предотвращения гидролиза хлористого олова и получения стабильного прозрачного раствора. Раствор используется при комнатной температуре. Продолжительность выдержки пластмассовых деталей в растворе не является критичной и может колебаться в пределах от 0,5 до 15 мин. После извлечения деталей из раствора сенсибилизатора следует промывка в холодной проточной воде, назначение которой заключается главным образом в гидролизе хлористого олова, обволакивающего поверхность пластмассы, и образовании труднорастворимых основных солей олова, прочно адсорбирующихся на поверхности. Гидролиз хлористого олова происходит по реакции:



Приготовление и корректирование раствора сенсибилизации. Расчетное количество двуххлористого олова растворяют в дистиллированной воде, в которую предварительно добавлена соляная кислота в соответствии с рецептурой.

Раствор перемешивают, дают отстояться, затем сливают в рабочую ванну. В результате окисления раствора кислородом воздуха происходит частичное образование четырехвалентного олова (Sn^{4+}), которое весьма склонно к гидролизу в кислой среде вследствие чего раствор мутнеет. Для предотвращения этого явления рекомендуется в раствор опустить несколько гранул металлического олова, в присутствии которого четырехвалентное олово

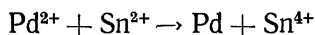
восстанавливается до первоначального двухвалентного состояния



Для качественной оценки пригодности раствора сенсибилизации одну часть данного раствора смешивают примерно с равным объемом свежеприготовленного раствора для активирования. Раствор пригоден к работе, если полученная смесь окрашивается в красный или коричнево-красный цвет. При помутнении раствора и отрицательном результате его реакции с раствором активирования раствор для сенсибилизации заменяется свежеприготовленным.

7. АКТИВИРОВАНИЕ

Процесс активирования заключается в том, что на поверхности диэлектрика, сенсибилизированной двухвалентным оловом, происходит реакция восстановления ионов каталитического металла (палладия) по реакции



Металлический палладий в коллоидной форме равномерно распределяется тончайшим слоем по всей поверхности обрабатываемой детали. Для активирования рекомендуются составы растворов № 1 и 2, г/л:

Состав № 1

Хлористый палладий PdCl_2	0,5—1,0
Кислота соляная HCl	12—18

Состав № 2

Хлористый палладий PdCl_2	4
Трилон Б	12
Гидрат окиси аммония (25%-ный раствор) NH_4OH	350

Раствор № 1 рекомендован для любых типов пластмасс и других диэлектрических материалов.

Раствор № 2 целесообразно применять в тех случаях, когда детали из диэлектрических материалов сопряжены с металлическими поверхностями (медь, латунь, бронза). Палладий в этом растворе находится в виде прочного аммиачно-трилонового комплекса, поэтому контактного выделения палладия на металле не происходит. Выдержка деталей в ванне активирования составляет 2—3 мин.

После активирования следует промывка в непроточной воде (сборник), затем промывка в проточной воде и загрузка деталей в ванну химического меднения.

Приготовление и корректирование растворов активирования. Для приготовления раствора № 1 расчетное количество хлористого палладия тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в сосуд с дистиллированной водой, предварительно подкисленной соляной кислотой в соответствии с рецептурой, и нагревают до температуры 50—80° С до полного растворения хлористого палладия. Приготовленный раствор переносят в рабочую ванну. Для качественной оценки пригодности раствора активирования одну часть указанного раствора смешивают с равным объемом свежеприготовленного раствора сенсibilизирования. Раствор пригоден к работе, если полученная смесь окрашивается в красный или коричнево-красный цвет. Бурый осадок, выпадающий при попадании ионов олова из раствора сенсibilизирования вследствие плохой промывки, удаляют периодическим фильтрованием. Корректирование раствора по содержанию хлористого палладия производят по данным химического анализа.

Для приготовления раствора № 2 расчетное количество размельченного хлористого палладия растворяют в заданном количестве аммиака при температуре от 50 до 60° С. В охлажденный до температуры 18—30° С раствор вводят при перемешивании нужное количество трилона Б, доливают дистиллированную воду до уровня и отфильтровывают раствор. Хранить раствор надо в плотно закрытой таре. Необходимо анализировать раствор на содержание хлористого палладия не реже одного раза в неделю. Корректирование раствора требуется производить по результатам анализа концентрированным раствором активатора.

Растворы активирования на основе хлористого палладия пригодны во всех случаях металлизации. Растворы активирования, содержащие серебро, пригодны лишь для химического меднения при условии, если эти растворы не разбавлены. Рекомендуются раствор состава:

Серебро азотнокисл. AgNO_3 , г/л 2

Гидрат окиси аммония (25%-ный раствор) NH_4OH ,

мл/л 15—20

Серебро в этом растворе находится в виде комплексного аммиачного катиона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Аммиачные соли серебра при активировании диэлектриков удобно применять вследствие образования бурой окраски на активированной поверхности под действием света. Наличие бурого окрашивания позволяет судить о качестве выполнения операции активирования.

Прямое активирование. В последнее время начинает применяться способ прямого активирования в растворах, содержащих одновременно соли двухвалентного олова и палладия. Растворы для прямого активирования называют также совмещенными растворами. Применение совмещенного раствора для прямого активирования технологически более перспективно, так как исключает необходимость довольно сложного корректирования двух взаимосвязанных растворов сенсibilизирования и активирования и несколько сокращает количество ванн на линиях металлизации. Смешанный раствор активирования имеет состав, г/л:

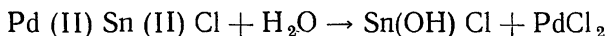
Хлористый палладий PdCl_2	0,8—1,0
Хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40—45
Соляная кислота HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л . .	160—200
Калий хлористый KCl	140—150

Совмещенный раствор представляет собой, по мнению большинства исследователей, смесь комплексной соли палладия и его коллоидных частиц с преимущественным количеством комплексной соли, состав которой схематически представляют в виде $\text{Pd}(\text{II}) \text{Sn}(\text{II}) \text{Cl}$.

Механизм процесса активирования в совмещенном растворе весьма сложен и по основным стадиям обработки пластмассовых деталей может быть представлен в следующем виде.

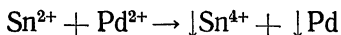
Первая стадия — заполнение катализатором микропадин и адсорбция его на поверхности.

Вторая стадия — гидролиз. В результате взаимодействия с водой происходит гидролиз комплексной соли с образованием труднорастворимого $\text{Sn}(\text{OH}) \text{Cl}$, который захватывает частицы PdCl_2 , выделяющиеся при реакции



Таким образом, в пленке раствора на поверхности пластмассы создаются многочисленные желеобразные частицы, состоящие из смеси $\text{Sn}(\text{OH}) \text{Cl} + \text{PdCl}_2$.

Третья стадия — обработка в растворе «ускорителя». Раствор ускорителя содержит, например, 120 г/л бифторида аммония (NH_4HF_2) и имеет кислую среду, в которой $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ растворяется и образуются свободные ионы Sn^{2+} , которые сразу же вступают в реакцию с имеющимися на поверхности ионами Pd^{2+} по реакции



Эта реакция сдвигается вправо вследствие нерастворимости солей четырехвалентного олова в NH_4HF_2 . Таким образом, в поверхностном слое мы имеем мелкие частицы металлического палладия, окруженные более крупными частицами гидроокисных соединений четырехвалентного олова.

Четвертая стадия — промывка в проточной воде. Промывка проточной водой способствует смыванию частиц гидроокиси четырехвалентного олова, и на поверхности остаются адсорбированные частицы металлического палладия в коллоидной форме.

Очевидно, что промывочные операции в процессах активирования с помощью совмещенного катализатора имеют особо важное значение: если они недостаточны по времени, то не произойдет гидролиза каталитического комплекса (первая промывка) или же не будет удален обволакивающий частицы металлического палладия слой гидроокиси четырехвалентного олова (вторая промывка). Удлинение времени промывки приводит к смыву реагирующих компонентов, и эффект активирования не достигается.

Совокупность операций сенсактивирования при использовании совмещенного раствора состоит, следовательно, из следующих операций:

- погружение в совмещенный раствор на 0,5—1 мин;
- промывка в проточной воде в течение 2 мин;
- погружение в раствор ускорителя на 1 мин;
- промывка в проточной воде в течение 2 мин;
- погружение в раствор для химического никелирования или меднения.

Приготовление совмещенного раствора. Рассчитанное количество хлористого палладия растворяют при слабом нагревании в соляной кислоте, количество которой берется из соотношения 6 мл кислоты на 1 г хлористого палладия. Раствор охлаждают и разбавляют дистиллированной во-

дой из расчета 20 мл воды на 1 г хлористого палладия. Олово двуххлористое растворяют в нагретой соляной кислоте при соотношении 2 г двуххлористого олова на 1 мл соляной кислоты. Раствор охлаждают и разбавляют удвоенным количеством дистиллированной воды.

Раствор двуххлористого олова медленно вливают в раствор хлористого палладия, выдерживают при температуре 90—100° С в течение 10—15 мин. В полученный раствор добавляют хлористый калий и остальную соляную кислоту, растворенные в воде, которая необходима для доведения ванны до уровня. При уменьшении содержания двуххлористого олова до 10—12 г/л раствор корректируют введением кристаллического двуххлористого олова, затем раствор прогревают при температуре 60—70° С в течение 10—12 мин. При уменьшении содержания хлористого палладия до 0,2—0,3 г/л раствор корректируют введением концентрированного раствора хлористого палладия в соляной кислоте. В случае образования осадка или ослабления активирующей силы раствор корректируют по всем компонентам и прогревают при температуре 60—70° С в течение 10—20 мин. Раствор не следует фильтровать.

8. ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Химическое меднение для получения первичного металлического слоя на диэлектрических материалах является определяющей и специфичной операцией всего технологического процесса металлизации. Операция химического меднения в комплексе с подготовительными и заключительными операциями (травление, сенсибилизация, промывка) осуществляется на автоматических или полуавтоматических линиях химического меднения.

Растворы ванн химического меднения отличаются большим многообразием по количеству содержащихся в них компонентов, однако характерным признаком каждого из них являются:

- а) соли двухвалентной меди;
- б) вещества для связывания двухвалентной меди в комплекс (лиганды);
- в) вещество-восстановитель;
- г) вещество, регулирующее величину рН раствора;
- д) различные добавки,

На основании промышленного опыта применения растворов химического меднения при металлизации диэлектриков и в производстве печатных плат рекомендуются растворы, составы которых представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Растворы для химического меднения

Компоненты	Содержание, г/л		
	№ 1	№ 2	№ 3
Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10—15	25—35	25—35
Калий-натрий виннокис- лый $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50—60	150—170	—
Натр едкий NaOH	10—15	40—50	30—40
Натрий углекислый Na_2CO_3	2—3	25—35	20—30
Натриевая соль этилен- диаминтетрауксусной ки- слоты (трилон Б)	—	—	80—90
Формалин (40%)	15—20 мл/л	20—25 мл/л	20—25 мл/л
Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,0005— 0,0010	0,002—0,003	—
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2—3	2—3	—
Роданин	—	—	0,003—0,005
Средство моющее «Про- гресс»	—	0,5—1,0	—
Калий железосинероди- стый $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	—	—	0,10—0,15

Р а с т в о р № 1 характеризуется высокой стабильностью, но менее производителен вследствие пониженной концентрации солей меди. Скорость осаждения меди 0,8—1,0 мкм/ч при плотности загрузки 2—2,5 дм²/л. Продолжительность меднения 20—30 мин.

Р а с т в о р № 2 отличается большей производительностью, но меньшей стабильностью. Скорость осаждения меди 2—4 мкм/ч при плотности загрузки 2—2,5 дм²/л. Продолжительность меднения 10—15 мин.

Р а с т в о р № 3 предназначен для осаждения более толстых слоев меди, так как он относится к категории хорошо стабилизированных растворов и допускает длительную эксплуатацию.

Приготовление и корректирование растворов химического меднения. В отдельном объеме воды растворяют

сернокислую медь и хлористый никель, а в другом объеме — калий-натрий виннокислый (сегнетову соль), едкий натр и углекислый натрий. Затем при перемешивании первый раствор вливают во второй и уровень раствора доводят до заданного. Непосредственно перед химическим меднением (за 4—5 мин) в рабочий раствор вводят стабилизатор и формалин. При определении количества формалина следует учитывать, что формалин, поставляемый промышленностью, содержит 40% основного вещества.

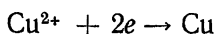
После приготовления раствор химического меднения анализу не подвергают, а производят только определение кислотности (рН). Величина рН должна быть в пределах 12,2—12,7. В процессе работы раствора расходуются следующие компоненты: медь, щелочь, формалин. Сегнетова соль практически не расходуются. Контроль и корректирование рабочего раствора осуществляют по данным химического анализа. При корректировании в раствор добавляют в виде концентрированных растворов сернокислую медь, едкий натр, а также формалин. При соблюдении рН раствора, наличии стабилизатора и регулировании количества формалина раствор может работать длительное время. Как правило, корректирование раствора проводят в начале работы ежедневно по меди, щелочи и формалину; один раз в 3—4 дня — по сегнетовой соли. Тиосульфат натрия вводят в конце работы в количестве 0,0005 г/л.

Для предотвращения разрушения раствора в период длительного хранения (более 24 ч) его надо подкислить до $\text{pH} = 5 \div 6$ добавлением серной кислоты (1 : 1) при тщательном перемешивании. В случае закисления раствора тиосульфат в конце работы вводить не надо, а в начале работы ввести едкий натр до $\text{pH} = 12,4$, затем корректировать раствор по данным химического анализа и добавить 0,005 г/л тиосульфата натрия. В отработанном растворе (по истечении 1,5—2,0 мес непрерывной работы) необходимо определить содержание меди и в раствор добавить сернокислую медь, чтобы ее содержание было эквивалентно содержанию сегнетовой соли. После этого раствор подкислить добавлением серной кислоты до $\text{pH} = 3,8 \div 4,3$ и дать отстояться осадку виннокислой меди, осадок декантировать, промыть холодной водой и высушить при комнатной температуре. Полученный тартрат меди можно использовать для приготовления растворов

химического меднения в качестве соли меди, соответственно уменьшив при этом количество вводимой сегнетовой соли.

Приготовление раствора на основе трилона Б. Растворить отдельно необходимое количество серноокислой меди и железосинеродистого калия в небольших объемах воды. В отдельном сосуде растворить едкий натр, углекислый натрий и ввести в раствор рассчитанное количество трилона Б. Приготовить раствор стабилизатора, для чего 0,25 г роданина растворить в дистиллированной воде, в которую введено 2—3 капли концентрированного раствора едкого натра, и долить до 1 л водой. Раствор серноокислой меди влить в раствор едкого натра с трилоном Б, тщательно перемешать и добавить железосинеродистый калий и роданин. Раствор отфильтровать, долить до заданного объема водой и проверить величину pH, которая должна быть в пределах 12,6—12,8. Формалин вводить в раствор за 10—15 мин до начала работы. Корректирование раствора производить аналогично предыдущему. Трилон Б добавлять по 10 г/л через 3—4 дня работы.

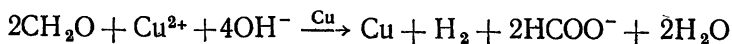
Основные закономерности процесса химического меднения. В результате последних исследований механизма восстановления меди формалином был установлен электрохимический характер процесса восстановления меди и окисления формалина. На металлической меди происходит сопряженный процесс катодного восстановления меди



и анодного окисления формальдегида

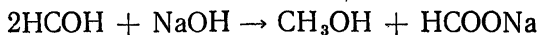


Стандартный редокс-потенциал этой реакции в щелочной среде $E_0 = -1,07$ В. Основная суммарная реакция процесса восстановления меди следующая:

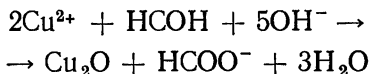


Однако в процессе химического меднения происходит ряд побочных реакций, которые приводят к повышенному расходу отдельных компонентов раствора и к необходимости вводить стабилизирующие добавки. Так, по основному уравнению реакции восстановления меди на один моль двухвалентной меди требуется два моля формалина, однако практический расход формалина выше, так как

в щелочных растворах формалин участвует в реакции Каницарро



т. е. половина молекул CH_2O окисляется до муравьиной кислоты (муравьинокислый натрий), а половина молекул CH_2O восстанавливается до метилового спирта. Кроме того, может происходить частичное восстановление меди до одновалентного состояния с образованием осадка закиси меди Cu_2O по реакции



Образовавшиеся частицы закиси меди могут стать центрами кристаллизации, восстанавливающими медь, или же превратиться в металлическую медь за счет реакции



В том и другом случае происходит выпадание металлической меди в объеме раствора химического меднения, обуславливающее разложение раствора и прекращение нормальной его деятельности.

С целью стабилизации раствора, т. е. сохранения его работоспособности в течение длительного времени, необходимо следующее:

снижение скорости (интенсивности) процесса меднения за счет применения менее концентрированных по меди растворов;

уменьшение величины загружаемой поверхности с учетом того, чтобы отношение покрываемой поверхности к объему раствора не превосходило $2,5 \text{ дм}^2/\text{л}$;

увеличение концентрации лигандов и, в частности, введение в раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты;

непрерывное фильтрование раствора для удаления из него взвешенных частиц Cu_2O , пыли и других механических загрязнений;

перемешивание раствора сжатым воздухом для окисления Cu_2O ;

введение в раствор химического меднения специальных веществ-стабилизаторов, небольшие количества которых комплексуя одновалентную медь и предотвращая этим образование Cu_2O и металлической меди за счет восстановления Cu^+ до металла.

В качестве стабилизаторов используются различные вещества. В растворах, приведенных в табл. 4, стабилизаторами являются тиосульфат, роданин, железосинеродистый калий. Возможно также использование и ряда других веществ, в том числе цианидов, феррицианидов, тиомочевины, диаминокислот, тиазолов и т. п. В качестве стабилизатора может быть использован и блескообразователь ванны блестящего никелирования 1,4-бутиндиол. Необходимо констатировать, что стабилизаторы вводятся в раствор химического меднения в очень малых количествах — 0,0005—0,001 г/л. Введение их в больших количествах может привести к полному прекращению реакции восстановления меди.

Специфика процесса химического меднения обуславливает необходимость соблюдения правил работы на ваннах, приведенных ниже.

1. Детали, подвергающиеся химическому меднению, следует располагать на подвесных приспособлениях таким образом, чтобы обеспечить свободный выход газообразного водорода и не создавать так называемых газовых мешков.

2. Детали в процессе химического меднения следует покачивать с целью обновления раствора, прилегающего к поверхности пластмассовых деталей.

3. Для предотвращения самопроизвольного разложения раствора химического меднения не следует допускать наличия следов металлической меди и других загрязнений на дне и стенках ванны. При осаждении выпавших частиц меди ванну следует промыть азотной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 1, а затем тщательно промыть водой.

4. При повторном использовании подвесок необходимо удалить с них образовавшееся металлическое покрытие, так как оно недопустимо в растворах сенсактивации, а в ванне химического меднения может служить источником попадания металла в раствор.

5. Ванна химического меднения должна быть оборудована устройством для непрерывной фильтрации раствора, исключающим применение металлических деталей.

6. Раствор для химического меднения необходимо не менее двух раз в смену при непрерывной работе подвергать химическому анализу, методика которого приведена на стр. 75.

Основные неполадки в работе ванны химического меднения и способы их устранения приведены в табл. 5.

Таблица 5. Основные неполадки при химическом меднении и способы их устранения

Неполадки	Возможные причины	Способы устранения
Наличие непокрытых участков на деталях	Изменения в составе растворов сенсibilизирования и активирования Образование газовых мешков, неравномерное омывание поверхности деталей раствором	Проверить пригодность растворов, откорректировать их или заменить свежими Производить встряхивание деталей в ванне
Самопроизвольное осаждение металла на внутренней поверхности ванн	Плохая очистка ванн, наличие меди или других очагов восстановления металла	Отфильтровать раствор, очистить ванну азотной кислотой
Медь не осаждается на поверхность деталей	Низкое значение величины pH ($\text{pH} < 10,5$) Недостаток формалина в растворе Повышенная концентрация стабилизатора в растворе	Проверить pH раствора и откорректировать добавлением NaOH Добавить в раствор формалин Добавить свежий раствор без стабилизатора
Осажденный на деталях слой меди — темный	Перетравлена поверхность деталей Высокий pH раствора	Уменьшить время травления Снизить pH добавлением разбавленной H_2SO_4

9. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

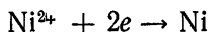
Химическое никелирование металлических деталей широко применяется благодаря получению равномерности покрытий на деталях самой сложной формы, высокой твердости, их износо- и коррозиестойчивости. В практике декоративной металлизации пластмасс для

получения электропроводного слоя химическое никелирование успешно конкурирует с химическим меднением и на ряде предприятий вытесняет его. Основными преимуществами химического никелирования являются более высокая скорость осаждения покрытия, значительно лучшее сцепление его с некоторыми пластмассами (например, эпоксидные материалы), стабильность растворов.

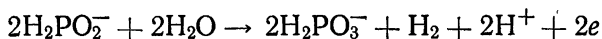
Процесс химического никелирования, так же как и химического меднения, основан на восстановлении металла из раствора его соли под действием восстановителей. В качестве восстановителя никеля рекомендован ряд веществ, однако промышленное применение получили соли фосфорноватистой кислоты — гипофосфиты NaH_2PO_2 , KH_2PO_2 или $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

Реакция восстановления никеля, как и реакция восстановления меди, является автокаталической, т. е. образовавшиеся в результате каталического действия металлического палладия (операция активации) частицы металлического никеля в дальнейшем становятся катализаторами процесса никелирования.

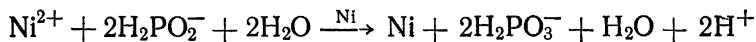
На металлическом никеле протекает сопряженный процесс катодного восстановления никеля:



и анодного окисления иона гипофосфита

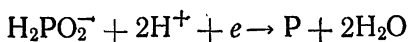


Суммарная реакция процесса восстановления никеля выражается следующим образом:



Химическое никелирование сопровождается, как очевидно из этой реакции, выделением водорода и увеличением кислотности раствора вследствие накопления ионов водорода. Увеличение кислотности раствора (снижение величины pH) обуславливает падение скорости осаждения никеля и необходимость постоянного корректирования раствора добавлением щелочи. Образующиеся в растворе соли фосфитов по мере их накопления также снижают скорость восстановления никеля и при значительной концентрации их растворы подлежат замене. Предельно допустимые количества фосфитов зависят от характера применяемого раствора. В процессе химического никели-

рования имеет место и ряд побочных реакций, которые оказывают влияние на качество никелевого покрытия и расход материалов. Так, в результате катодного восстановления гипофосфита выделяется фосфор по реакции



Выделившийся фосфор включается в состав никелевого покрытия и присутствует в нем в виде фосфида Ni_3P . Количество фосфора в покрытии зависит от типа применяемого раствора. При использовании кислых растворов содержание фосфора в никеле составляет 6—15%, при использовании щелочных — 3—7%. Наличие фосфора в никелевом покрытии придает ему повышенную твердость и износоустойчивость, ухудшает электропроводность.

Температура раствора оказывает основное влияние на скорость выделения никеля. Так, например, при температуре 50° С скорость образования никелевого покрытия составляет 4 мкм/ч; при повышении температуры до 90° С скорость выделения никеля возрастает до 12 мкм/ч.

Необходимость применения подогрева растворов в значительной степени затрудняет ведение процесса химического никелирования и подбор материалов для производственных ванн, так как обычно применяемые для футеровки ванн поливинилхлоридные пластики не выдерживают температуру 85—90° С. Повышенная температура раствора для химического никелирования влечет за собой возможность самопроизвольного разложения раствора и выпадания никеля во всем объеме раствора. Этому явлению способствуют частицы механических примесей в растворе.

С целью стабилизации растворов в их состав рекомендуется вводить в небольших количествах вещества-стабилизаторы: тиомочевину, гипосульфит натрия, хромовокислый свинец и другие соединения, содержащие серу или такие металлы, как свинец, сурьма. Вещества-стабилизаторы обладают способностью адсорбироваться на каталитической поверхности, вызывая пассивацию ее, и этим замедляют или прекращают совсем процесс восстановления никеля. Следует, однако, иметь в виду, что увеличение концентрации веществ-стабилизаторов в растворе может привести к полному прекращению процесса

осаждения никеля, поэтому нужно быть особо внимательным при введении их в раствор.

Для металлизации диэлектриков возможно применение как кислых, так и щелочных растворов, однако более стабильные результаты достигаются при использовании щелочного раствора следующего состава, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20—30
Натрий лимоннокислый	40—50
Аммоний хлористый NH_4Cl	30—40
Натрий фосфорноватистый Na_2HPO_3 (гипофосфит натрия)	15—20
Аммиак	До $\text{pH}=8 \div 9$

Раствор нагревается до температуры 80—90° С. Продолжительность никелирования 10—12 мин. За этот период при плотности загрузки 1—2 $\text{дм}^2/\text{л}$ осаждается 2—3 мкм никеля.

Из большого числа вариантов кислых растворов наиболее простым и хорошо зарекомендовавшим себя в практике является раствор состава, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20
Натрий уксуснокислый $\text{NaCl}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
Кислота уксусная, 98%-ная, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	6,0—6,5
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0,002—0,003
pH	4,5—5,0

Раствор нагревается до температуры 90—95° С. Продолжительность никелирования для получения покрытия толщиной 2—3 мкм 10—15 мин. Для обеспечения нормальных условий работы растворов необходимо, чтобы плотность загрузки не превышала 1 $\text{дм}^2/\text{л}$. В этом случае растворы легко корректировать, поддерживая величину pH добавлением 5%-ного раствора едкого натра и введением концентрированных растворов соли никеля и гипофосфита через 1,5—2 ч работы.

Щелочной раствор подщелачивается раствором аммиака.

Корректирование солями никеля и гипофосфитом осуществляется по расчету: на 1 дм² покрываемой поверхности при толщине покрытия 2 мкм расходуется 0,18 г никеля и соответственно на 1 г никеля требуется 5 г гипофосфита. Растворы подлежат замене после накопления в них фосфитов в количестве 60 г/л для кислых растворов и 300—350 г/л для щелочных.

Приготовление растворов для химического никелирования производится следующим образом: в подогретой до температуры 50—60° С воде растворяют соль никеля, а также уксуснокислый или лимоннокислый натрий в зависимости от типа раствора. Затем добавляют в кислые растворы уксусную или соляную кислоту до необходимого значения pH, а в щелочной раствор — аммиак до появления устойчивой синей окраски, что соответствует величине $\text{pH} = 8 \div 9$. Гипофосфит вводится в раствор непосредственно перед никелированием. Стабилизирующие добавки вводятся в раствор также перед началом процесса.

Для обеспечения хорошего качества покрытия и стабильной работы растворов следует руководствоваться следующими основными правилами:

- загружать детали в ванну таким образом, чтобы они не касались стенок ванны, так как при этом возможно осаждение никеля на стенки ванны и разложение раствора;

- своевременно корректировать раствор по величине pH и основным компонентам;

- не допускать превышения поверхности загружаемых деталей выше нормы, так как это приводит к ускоренному истощению растворов и снижению толщины покрытия;

- детали следует располагать на подвесках так, чтобы обеспечить свободный выход водорода из углубленных мест и не допустить образования «газовых мешков»;

- тщательно фильтровать растворы, не допуская попадания механических примесей, которые могут стать центрами осаждения никеля в объеме раствора;

- тщательно промывать детали после операции активирования во избежание заноса в раствор химического никелирования солей палладия.

Получение первичного металлического слоя химическим никелированием аналогично получению этого слоя химическим меднением. Все подготовительные операции, операции сенсibilизации и активизации производятся с применением одних и тех же растворов.

10. ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ

Химическое серебрение является одним из первых методов металлизации диэлектрических материалов и особенно широко применяется при изготовлении зеркал и в производстве грампластинок (для металлизации матриц перед гальванопластическим наращиванием толстых слоев меди).

В связи с высокой стоимостью серебра и его большой дефицитностью химическое серебрение диэлектриков в настоящее время, как правило, не применяется. Исключением из этого правила могут быть лишь отдельные случаи, например, когда медные или никелевые покрытия катализируют деструктивное окисление некоторых полимерных материалов (полипропилена). Химическое серебрение возможно использовать также тогда, когда по условиям эксплуатации детали требуется тонкое серебряное покрытие с целью создания поверхностной проводимости при очень малом напряжении. В этом случае гальваническое серебрение с применением подслоев меди и химически осажденной меди становится более трудоемким процессом и затраты на материалы увеличиваются. Серебрение поверхности может производиться методом погружения или полива с использованием основного раствора (5 г/л азотнокислого серебра AgNO_3 и 5 г/л едкого кали KOH или 3,5 г/л едкого натра) и раствора-восстановителя (2,5 г/л инвертированного сахара).

Для приготовления раствора рассчитанное количество азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде, отдельно растворяют едкое кали или едкий натр. Полученные растворы смешивают и дают отстояться образовавшемуся осадку гидрата окиси серебра. Полноту осаждения серебра проверяют добавлением нескольких капель щелочного раствора к прозрачному раствору над осадком окиси серебра. Помутнение раствора свидетельствует о неполном осаждении серебра, и в этом случае добавляют раствор едкого кали до полного осаждения гидрата окиси серебра. Прозрачный раствор осторожно декантируют, а к осадку приливают 25%-ный раствор аммиака до полного растворения гидрата окиси серебра.

В полученном растворе серебро находится в виде комплексного катиона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. К аммиачному раствору серебра добавляют раствор едкого кали или едкого натра

в количестве, необходимом по рецептуре, фильтруют через вату и доводят до требуемого объема дистиллированной водой.

Для приготовления инвертированного сахара растворяют 75 г сахара рафинада в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл 10%-ной серной кислоты и кипятят в течение 5—10 мин.

Растворы серебрения и восстановления хранят отдельно и смешивают непосредственно перед серебрением, беря на два объема комплексной соли серебра один объем инвертированного сахара, разбавленного в 10 раз.

Процесс серебрения происходит во всем объеме раствора, т. е. серебро осаждается не только на деталях, помещенных в ванну (кювету), но и на стенках ванны. Кроме того, много серебра остается в шламе, образующемся в ходе процесса серебрения. Детали после серебрения тщательно промываются водой. Остатки неиспользованного серебряного раствора необходимо сливать в отдельный сосуд, содержащий в достаточном избытке соляную или серную кислоту для разрушения аммиачного комплекса. По окончании процесса серебрения осевшее на стенки ванны и на стенки сосудов серебро удаляется путем растворения в разбавленной азотной кислоте.

Все отработанные растворы, содержащие соли серебра, должны собираться для извлечения из них серебра в виде хлористого серебра путем добавления к ним избытка хлористых солей или соляной кислоты. Осадок AgCl отфильтровывают, высушивают и сдают в соответствии с установленными нормативами.

При хранении серебрясодержащих растворов, а также на стенках ванны, в которой производилось серебрение, возможно образование взрывчатых соединений нитридов серебра, поэтому обращение с растворами требует соблюдения соответствующих мер предосторожности.

11. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

На слой химически осажденных меди или никеля наносят электролитическим (гальваническим) способом слой меди. В случае осаждения химической меди для его

закрепления наносят слой меди 3—5 мкм из стандартного сульфатного электролита меднения с последующим осаждением меди из сульфатного электролита с блескообразующими добавками.

В качестве блескообразующих добавок в зарубежной практике и частично на отечественных предприятиях используется добавка, известная под фирменным названием «Новостар».

Вместо добавки «Новостар» можно использовать ряд других добавок, обеспечивающих получение блестящих покрытий. Так, например, болгарская промышленность поставляет блескообразующую добавку Б-7211. Состав электролита (г/л) и режимы меднения с использованием добавки Б-7211 следующие:

Сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	190—250
Серная кислота H_2SO_4	50—65
Хлориды	0,03—0,08
Блескообразующая добавка, мл/л	3—5
Температура, °C	20—25
Плотность тока при перемешивании электролита, А/дм ² :	

катодная	4,0—4,5
анодная	2,5

Ленинградским технологическим институтом имени Ленсовета разработана блескообразующая добавка ЛТИ, которая обеспечивает получение зеркальных блестящих покрытий в электролите следующего состава, г/л:

Медь сернокислая	220—230
Кислота серная	50—60
Натрий хлористый	0,03—0,06
Блескообразующая добавка, мл/л	1—3

Электролит используется при комнатной температуре (18—25° C) и допускает применение катодной плотности тока $D_k = 3\text{--}5$ А/дм² при перемешивании электролита путем покачивания покрываемых деталей.

В том случае, когда от покрытия не требуют декоративных качеств, медное покрытие можно получать в обычном сульфатном, борфтористоводородном, пирофосфатном и других электролитах. По слою меди осаждаются другие виды покрытий с использованием электролитов и режимов, принятых в гальванотехнике. В том случае, когда вместо химического меднения произведено химическое никелирование, можно исключить операцию гальванического меднения, а осуществить гальваническое никелирование непосредственно по слою химического никеля. В этом заключается одно из преимуществ химического никелирования по сравнению с химическим меднением. При этом следует иметь в виду необходимость осаждения гальванического никеля на слой свежесаженного химического никеля. В случае разрыва процесса перед гальваническим никелированием нужно ввести операцию декапирования в 5%-ном растворе соляной кислоты для удаления тончайших пассивных пленок, образующихся на никеле после сушки или хранения в воде.

Характерной особенностью технологии металлизации диэлектриков является применение подвесочных приспособлений, изготовленных также из диэлектрических материалов. В качестве подвесок могут служить рамки, сетки из текстолита, стеклотекстолита, АГ-4 и из других полимерных материалов. При выполнении операции химического меднения (или никелирования) подвеска из диэлектрического материала также покрывается металлом при химическом восстановлении и на нее в последующем осаждаются все металлы, которые наносятся на поверхность деталей из пластмассы. Металлизированная подвеска не пригодна для повторного цикла, так как наличие металла недопустимо при выполнении операций сенсактивации. Поэтому после каждого цикла металлические покрытия с подвесок необходимо стравливать, выбирая травильный раствор в зависимости от природы металлического покрытия. Чаще всего для этой цели применяют такие травители, как хлорное железо или хлорную медь. На крупных предприятиях, где металлизация пластмасс осуществляется на автоматических линиях, устанавливают специальную автоматическую линию для снятия металла с подвесочных приспособлений. Технологический процесс химико-электролитической металлизации пласт-

массовых деталей с учётом всех вспомогательных операций представлен на схеме 1.

С х е м а 1. Технологический процесс металлизации пластмасс



IV ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

12. НАЗНАЧЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ И СПОСОБЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Печатная плата представляет собой плоское изоляционное основание, на одной или на обеих сторонах которого расположены токопроводящие полосы металла (проводники) в соответствии с заданной электрической схемой. Для монтажа на плату радиоэлементов служат отверстия в плате, которые в зависимости от назначения

платы могут быть металлизированы или не иметь металлизации. Металлизированные монтажные отверстия служат также для электрического соединения проводников, расположенных на обеих сторонах платы.

Основное назначение печатных плат заключается в значительном снижении трудоемкости монтажно-сборочных работ в производстве аппаратуры посредством применения различных средств автоматизации или механизации монтажа радиодеталей и одновременной пайки всех радиодеталей погружением в расплавленный припой (ПОС-61) или на «волне» жидкого припоя.

Использование печатных плат позволяет также облегчить настройку аппаратуры и исключить возможность ошибок при монтаже, так как расположение проводников на платах и монтажных отверстий точно фиксировано и одинаково на всех платах данной схемы. Кроме того, печатные платы обуславливают возможность уменьшения габаритов аппаратуры, улучшения условий отвода тепла, возникающего при работе аппаратуры, повышения электроизоляционных характеристик, снижения металлоемкости в производстве аппаратуры и ряд других конструктивно-технологических преимуществ.

К печатным платам предъявляется ряд существенно важных требований по величине сопротивления изоляции диэлектрических материалов, по точности расположения монтажных отверстий и проводников, по допустимости отдельных дефектов на платах и других требований, оговариваемых в технической документации. Одним из главных требований, предъявляемых к платам, является достаточная прочность слоя металлизации в отверстиях из диэлектрического материала, а также обеспечение способности к пайке поверхности металлического слоя, что достигается соответствующим выбором гальванического покрытия и технологией металлизации. Поэтому в производстве печатных плат особое внимание уделяется правильному выполнению операций химико-электролитической металлизации диэлектрических материалов и качеству металлических покрытий на проводниках и в отверстиях. Изготовление печатных плат осуществляется в зависимости от их конструкции различными способами, приведенными ниже.

Способ вытравливания. Исходным материалом служит фольгированный диэлектрик, т. е. изоляционный ма-

териал, на поверхность которого с одной или двух сторон наклеена тонкая (35—50 мкм) медная фольга. На поверхность медной фольги вначале наносится защитный рисунок схемы так, чтобы в процессе последующего травления меди остались только проводники, а с остальных участков медь полностью стравилась. Защитный рисунок схемы выполняется стойкими против воздействия травильных растворов материалами.

Отверстия для установки выводов радиодеталей сверлятся или штампуются после вытравливания меди и, как правило, не металлизуются. Пайка выводов радио-

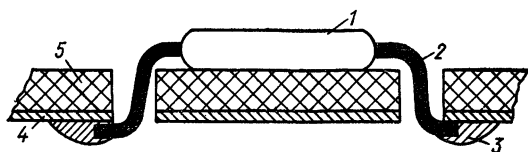


Рис. 2. Монтаж детали на одностороннюю плату:

1 — деталь; 2 — вывод детали; 3 — припой; 4 — печатный проводник; 5 — диэлектрик

элементов производится непосредственно к печатным проводникам, как показано на рис. 2.

Наиболее распространенным материалом платы служит фольгированный гетинакс марок ГФ-1, ГФ-2. Эти материалы особенно широко применяются для плат широкополосной аппаратуры, телевизоров, магнитофонов.

Способ электрохимического или химического осаждения. Данные способы в зарубежной литературе и частично в отечественной практике называют полуаддитивными или аддитивными. Исходными материалами служат в этом случае нефольгированные диэлектрики, в которых предварительно сверлятся отверстия в соответствии с заданной монтажной схемой. Защитный рисунок схемы в отличие от предыдущего наносят таким образом, чтобы открытыми оставались те участки, включая отверстия, которые подлежат металлизации для образования проводников и контактных площадок.

Создание проводниковых слоев осуществляется вначале методом химического осаждения меди, а затем электролитического осаждения меди или других металлов для получения слоя толщиной 35—50 мкм. Возможно осаждение меди указанной толщины только химическим вос-

становлением с использованием процесса, получившего название толстослойного меднения.

Технология изготовления печатных плат данным способом аналогична технологии металлизации пластмасс, рассмотренной выше.

Комбинированный способ. Комбинированный способ представляет собой сочетание первых двух способов. Исходным материалом служит фольгированный диэлектрик, поэтому проводниковые элементы получают вытравливанием меди по заданному рисунку, а металлизация отверстий осуществляется методами химического меднения и электролитического осаждения металлов. Комбинированный способ изготовления плат применяют обычно в тех случаях, когда к платам предъявляются более высокие требования, чем к платам широкополосной радиоаппаратуры. Для изготовления одно- и двусторонних плат используют фольгированные стеклотекстолиты типа СФ, технические характеристики этих материалов приведены в табл. 6.

При всем многообразии существующих технологических процессов производства плат легко установить, что они представляют собой различные комбинации сравнительно небольшого числа основных операций, к которым относятся:

механическая обработка (сверление отверстий, штамповка, фрезерование плат по контуру);

нанесение защитного рисунка [фотохимические способы получения изображений (фотопечать), трафаретная печать (сеткография), офсетная печать];

травление меди с целью ее полного удаления с так называемых пробельных мест и образования в результате этого необходимой схемы проводников;

химическая металлизация (химическое меднение, химическое никелирование);

гальваническое осаждение меди, а также защитных и специальных покрытий (сплава олово—свинец, золота, палладия и других металлов);

склеивание (прессование) для соединения отдельных плат на тонком диэлектрике с промежуточными диэлектрическими прокладками в монолитную многослойную плату.

42 Таблица 6. Фольгированные диэлектрики

Наименование	Марка	ГОСТ, ТУ	Толщина		Рабочая температура, °С	Прочность сцепления фольги с диэлектриком, гс/мм
			фольги, мкм	материала, мм		
Стеклотекстолит фольгированный	СФ-1-35	ГОСТ 10316—70	35	0,8—3,0	От —60 до +100	300
	СФ-2-35		35	0,8—3,0		
	СФ-1-50		50	0,5—3,0		
	СФ-2-50		50	0,5—3,0		
Стеклотекстолит	СФ-1Н-50 СФ-2Н-50	ГОСТ 10316—70	5	0,8—3,0	От —60 до +120	450
Стеклотекстолит фольгированный гальвано- и теплостойкий	СФГ-200-1 СФГ-200-2 СФ-200-1 СФ-200-2	ТУ 16503.091—70	35	0,8—2,0	От —60 до +150	540
Стеклотекстолит фольгированный повышенного качества	СФП-1-50 СФП-2-50	ТУ 6-05-191-109—73	50	0,5—3,0	От —60 до +120	450

Продолжение табл. 6

Наименование	Марка	ГОСТ, ТУ	Толщина		Рабочая температура, °С	Прочность сцепления с фольгой с диэлектриком, гс/мм
			фольги, мкм	материала мм		
Диэлектрик фольгированный тонкий	ФДМЭ-1	ТУ16-503.0,84—71	35	0,1; 0,13;	От —60 до +100	300
	ФДМЭ-2			0,15		
	ФДМЭ-1			0,2		
	ФДМЭ-2			0,2—0,3 0,25—0,35		
Диэлектрик фольгированный травящийся	ФДМТ-1	ТУ 16-503.113—72	35	0,1; 0,12;	От —60 до +100	300
	ФДМТ-2			0,2 0,25; 0,5		
Диэлектрик фольгированный травящийся тонкий с повышенными свойствами	ФТД-1-П	ТУ-ИЖ-70—73	35	0,1; 0,11; 0,2	От —60 до +120	300
	ФТД-1-ВП		20	0,09; 0,1; 0,18		
	ФТД-1-Т		35	0,1; 0,11; 0,2		
	ФТД-2-ВТ		35	0,13; 0,14; 0,25		
	ФТД-1-ВТ		20	0,09; 0,1; 0,18		
	ФТД-2-ВТ		20	0,11; 0,25		

13. ТРАВЛЕНИЕ

Вытравливание меди с пробельных мест печатной платы возможно осуществлять с использованием растворов, содержащих сильные окислители, в соответствующем образом подобранной среде (кислой или щелочной) для связывания растворенной меди в соли или в комплексные соединения.

К окислителям, представляющим промышленный интерес, следует отнести следующие вещества: хлорное железо FeCl_3 , персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, хлорную медь CuCl_2 , перекись водорода H_2O_2 , хромовую кислоту H_2CrO_4 , хлорит натрия NaClO_2 . Возможно применение и ряда других окислителей, как, например, броматов KB_2O_3 , органических перекисных соединений, однако в связи с их более высокой стоимостью и дефицитностью они не получили применения. Травильные растворы на основе хромовой кислоты являются неперспективными из-за трудности их регенерации и применения сложных установок для обезвреживания сточных вод, содержащих хромовые соединения. На основании практики промышленного применения травильных растворов с учетом экономических факторов рекомендуются следующие растворы.

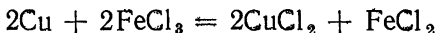
1. Кислые растворы: раствор хлорного железа с плотностью 1,2—1,4 г/см³; персульфатный раствор (270—300 г/л персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 6 мл/л серной кислоты H_2SO_4 с плотностью 1,84 г/см³, 5 г/л сернокислой меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); раствор хлорной меди (80—200 г/л хлорной меди CuCl_2 , 50—60 г/л хлористого аммония NH_4Cl); перекисный раствор (30—70 мл/л перекиси водорода 35%-ной H_2O_2 , 150—200 г/л кислоты серной H_2SO_4).

2. Щелочные растворы: персульфатный раствор (95—105 г/л персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 250—300 мл/л аммиака 25%-ного водного NH_4OH , 2—5 г/л глицерина); хлористый раствор (30—40 г/л хлорита натрия NaClO_2 , 80 г/л хлористого аммония NH_4Cl , 190—200 мл/л аммиака 25%-ного водного NH_4OH).

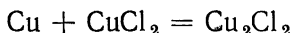
Каждый из указанных растворов имеет свои преимущества или недостатки в зависимости от условий его применения, поэтому при выборе раствора для разрабатываемого технологического процесса и для правильной экс-

плуатации необходимо учитывать его всестороннюю характеристику и приведенные рекомендации.

Раствор хлорного железа. Растворение меди при воздействии хлорного железа происходит по следующей реакции



Образовавшаяся в растворе хлорная медь также воздействует на медь, растворяя ее и образуя соль одновалентной меди



Таким образом, в составе травильного раствора после его непродолжительного употребления имеются хлориды меди в одно- и двухвалентной форме и железо в двух- и трехвалентной форме.

Наличие в одном растворе ионов Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} в значительной степени затрудняет регенерацию травильного раствора с целью поддержания его травящей способности на постоянном уровне.

В результате работ Горьковского политехнического института показана возможность электрохимической регенерации раствора, однако этот метод может быть реализован лишь в специальных установках.

Обычно раствор хлорного железа после его употребления заменяется свежим, а старый раствор направляется в очистные сооружения. Для извлечения меди из отработанного раствора его пропускают через стальную стружку и в результате контактного обмена металлическая медь осаждается в виде рыхлого порошка на стальной стружке и может быть использована в качестве вторичного сырья.

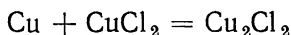
Раствор хлорного железа можно использовать в том случае, если защитный рисунок схемы образован фоторезистами или красками при трафаретной печати. Если в качестве защитного слоя при травлении применено металлическое покрытие, то раствор хлорного железа допустим при таких покрытиях, как золото, палладий, серебро. Покрытие сплава олово—свинец (ПОС-60) растворяется в хлорном железе, поэтому в технологических процессах изготовления плат с использованием для защиты проводников указанного покрытия раствор хлорного железа применять нельзя. При работе с раствором хлорного железа следует учитывать, что при промывке плат водой после

травления остатки хлорного железа гидролизуются с образованием труднорастворимых основных солей железа, которые плохо удаляются и, оставшись на плате, ухудшают изоляционные свойства материала. В практике известны случаи, когда в результате плохой отмывки плат от солей железа сопротивление изоляции между проводниками платы значительно уменьшалось.

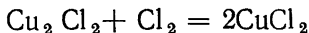
Ограниченные возможности применения хлорного железа, сложность регенерации отработанного раствора и извлечения растворенной меди, ухудшение изоляционных свойств плат и некоторые другие недостатки этого травильного раствора обуславливают его неперспективность в ближайшем будущем.

Однако в настоящее время травильные растворы на основе хлорного железа являются наиболее дешевыми и доступными по сравнению с другими растворами, поэтому масштаб их применения особенно в производстве плат телевизионной и широкоэмитательной аппаратуры весьма значителен.

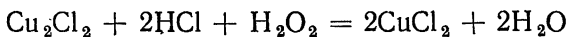
Раствор хлорной меди. Хлорная медь в кислой среде является довольно сильным окислителем по отношению к металлической меди и растворяет ее по реакции



Таким образом, в травильном растворе по мере его использования накапливаются ионы одновалентной меди, а концентрация двухвалентной меди снижается и поэтому скорость травления уменьшается. Регенерировать травильный раствор, т. е. восстановить его способность к травлению с первоначальной скоростью, можно, пропуская через раствор газообразный хлор или другой окислитель, например перекись водорода в солянокислой среде; при этом одновалентная медь окисляется в двухвалентную по реакции



или

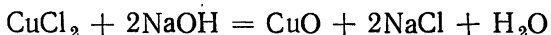


Однако в растворе происходит постепенно накопление хлорной меди в больших количествах, что может привести к кристаллизации CuCl_2 в трубопроводах и других деталях травильных установок и выходу их из строя. Поэтому

по мере накопления меди в растворе ее необходимо удалять, для чего рекомендуется один из следующих способов.

1. Добавляя насыщенный раствор хлористого аммония, осадить труднорастворимую двойную соль $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и отделить осадок фильтрованием или центрифугированием.

2. Вводя отработанный травильный раствор малыми порциями в раствор едкого натра (100—200 г/л) при перемешивании, осадить медь в виде окиси, которая образуется по реакции

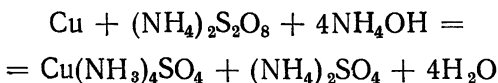


По этому способу можно получить чистую окись меди в качестве весьма ценного продукта, стоимость которого намного выше затрат на его получение. Для этого осадок следует хорошо промыть от хлоридов и прокалить при температуре 650—700° С.

Травильные растворы на основе хлорной меди применяются аналогично растворам хлорного железа при защите не подлежащих вытравливанию участков меди фоторезистами или трафаретными красками. В том случае, когда защита меди предусматривается металлическим покрытием сплава олово—свинец раствор хлорной меди, как и растворы хлорного железа, непригоден.

Растворы хлорной меди более перспективны для применения в производстве печатных плат, чем растворы хлорного железа, так как несмотря на более высокую стоимость хлорной меди сравнительно простые методы регенерации раствора обуславливают в конечном итоге большую экономичность процесса травления с применением хлорной меди. Учитывая это, значительное количество специализированных зарубежных фирм на автоматических линиях для травления плат заменили растворы хлорного железа на хлорную медь.

Персульфатные растворы. Персульфат аммония как в кислой, так и в щелочной среде окисляет медь, которая, растворяясь, образует сульфат меди или, если в составе раствора травления имеется NH_4OH для создания щелочной среды, аммиачную комплексную соль



Персульфатные растворы весьма удобны в эксплуатации, так как они менее агрессивны в коррозионном отношении, не образуют на платах трудно отмываемых солей, а наличие их в сточных водах не вызывает необходимости применения специальных методов обработки. По мере использования раствора содержание в нем персульфата снижается, а концентрация меди возрастает, скорость травления меди в результате этого падает. Введением дополнительных порций персульфата скорость травления поддерживается постоянной. После накопления меди в количестве до 50 г/л в кислом растворе и до 60 г/л в щелочном растворе травильный раствор подлежит замене, а истощенный раствор перекачивается в сосуд — кристаллизатор, где подвергается охлаждению до температуры 5—8° С. В результате охлаждения выпадают кристаллы состава $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые отделяются от маточного раствора фильтрованием, а раствор, содержащий еще часть персульфата аммония, возвращается в ванну для приготовления травильного раствора. Двойная медно-аммиачная соль передается как полуфабрикат предприятия химической промышленности или может быть использована для приготовления ванн химического меднения.

Щелочные персульфатные растворы перед кристаллизацией двойной соли подкисляются серной кислотой до $\text{pH} = 6,0$. Травильные растворы на основе персульфата аммония могут применяться при любых методах защиты проводников от вытравливания, включая и защиту металлическим покрытием олово—свинец. В этом заключается самое главное преимущество персульфатных растворов по сравнению с растворами хлорного железа или хлорной меди, так как основной технологический процесс изготовления плат с металлизированными отверстиями предусматривает применение гальванического покрытия сплавом олово—свинец.

Кислые персульфатные растворы получили большее применение благодаря тому, что они проще в приготовлении, легче корректируются и не требуют оборудования травильных установок вентиляционными устройствами. Однако щелочные растворы имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с кислыми, что делает их более перспективными. Эти преимущества следующие.

1. Уменьшение величины бокового подтравливания проводников. Характер бокового подтравливания пред-

ставлен схематически на рис. 3, на котором медный проводник суммарной толщиной 60 мкм защищен слоем металлического покрытия толщиной 12—15 мкм. Эффект бокового подтравливания (величина T) происходит не только из-за химического растворения меди с боковой части проводника, где она не защищена покрытием, а из-за работы короткозамкнутого гальванического элемента медь | травильный раствор | металл покрытия, образующегося в результате разности потенциалов этих металлов. Медь в этой гальванопаре является анодом и поэтому растворяется электрохимически, увеличивая значение бокового травления. Боковое подтравливание может достигать значительной величины в том случае, если в качестве покрытия применен электроположительный металл, например серебро или золото.

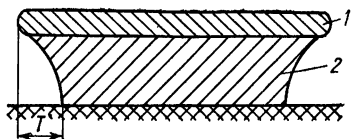


Рис. 3. Боковое подтравливание:
1 — металлическое покрытие; 2 — медный проводник; T — величина бокового подтравливания

Так, при наличии золотого покрытия величина бокового подтравливания составляет 84,6 мкм для персульфатного кислого раствора, 77,7 мкм для хлорного железа и 56,8 мкм для персульфатного щелочного раствора. Малая величина бокового подтравливания в персульфатном щелочном растворе обусловлена тем, что разность потенциалов минимальна, а иногда происходит так называемый реверс потенциалов, в результате которого медь становится катодом по отношению к покрытию и электрохимически не растворяется. В случае применения покрытия сплавом олово—свинец в результате реверса потенциалов боковое подтравливание составляет 20—25 мкм.

2. Отсутствие химического воздействия на защитное покрытие сплавом олово—свинец. При травлении в кислом растворе на поверхности защитного покрытия сплавом олово—свинец в результате частичного растворения сплава образуется пленка шлама темного цвета, состоящая из сульфатов свинца, металлической меди и частиц, состав которых не поддается определению. Эта пленка препятствует выполнению последующих операций пайки или же оплавлению покрытия. Для ее удаления выполняют так называемую операцию осветление посредством

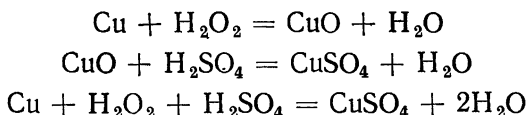
погружения промытых после травления плат в раствор состава, г/л:

Хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
Соляная кислота HCl (плотностью 1,19 г/см ³), мл/л	17
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	90

Температура раствора 60—65° С, продолжительность обработки 0,5—0,1 мин. При травлении в щелочном растворе, вследствие того что ионы меди находятся в комплексе $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, контактного выделения меди на сплаве олово—свинец не происходит, а раствор не оказывает никакого воздействия на сплав. Блестящие покрытия сплавом олово—свинец после травления платы в щелочном растворе сохраняют свой первоначальный блеск. Таким образом, применение щелочного персульфатного травителя исключает необходимость выполнения дополнительных операций осветления и этим обеспечивается более эффективная пайка плат.

3. Снижение расхода персульфата аммония. Снижение расхода персульфата аммония достигается за счет его меньшей концентрации в составе растворов в исходном состоянии и меньшего количества, затрачиваемого на корректирование. Последнее обстоятельство обусловлено тем что растворяющаяся медь связывается в достаточно прочный аммиачный комплекс. Таким образом, для более эффективного ведения процесса травления рекомендуется щелочной персульфатный раствор.

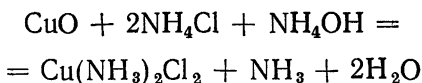
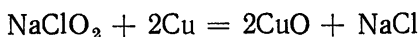
Перекисный раствор. Перекись водорода как сильный окислитель может быть также использована для травления меди, в этом случае процесс растворения меди протекает по следующей реакции:



Растворы на основе перекиси водорода, подкисленной HCl , имеют большое преимущество с точки зрения обезвреживания сточных вод, так как кроме медного купороса никаких других продуктов реакции не образуется. Использованный раствор можно подвергнуть нагреву и за счет испарения воды и остатков перекиси водорода получить чистый медный купорос.

Травильный раствор на основе перекиси водорода не получил большого распространения из-за более высокой стоимости H_2O_2 .

Хлоритный раствор. Хлорит натрия NaClO_2 относится к категории сильных окислителей и в щелочной аммиачной среде является весьма эффективным травителем меди. Аналогично щелочному раствору персульфата растворяющаяся медь переходит в аммиачный комплекс. Растворение меди протекает по реакциям:



Травление в щелочном хлоритном растворе применяется также в процессах изготовления плат, предусматривающих защиту проводников сплавом олово—свинец. Раствор хлорита натрия, так же как и персульфатный щелочной раствор, обеспечивает получение очень четких кромок проводников вследствие минимального бокового подтравливания. Недостатком хлоритного раствора является возможность выделения газообразного ClO_2 , являющегося токсичным соединением, оказывающим раздражающее действие на органы дыхания. Кроме того, хлорит натрия в сухом виде относится к взрывоопасным веществам и при соприкосновении с любыми материалами, способными к горению (кусочки дерева, бумага, резина и пр.), взрывается. Это обстоятельство необходимо учитывать при организации производства печатных плат с применением травильных растворов на основе хлорита натрия.

Травильные установки. Наиболее эффективным способом травления является струйная подача травильного раствора под давлением на поверхность платы. Этим достигается высокая скорость процесса травления, снижение эффекта бокового подтравливания и большая производительность. Установка имеет две камеры, в первой из которых производится травление, а во второй — струйная промывка. Платы подаются по транспортеру в виде пластмассовых роликов, скорость вращения которых изменяется в широких пределах, что необходимо в связи с изменением продолжительности травления из-за постепенного

истощения раствора. Распылительные форсунки установлены таким образом, чтобы струи раствора направлялись под некоторым углом к поверхности.

14. ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ПЛАТ

Химическое меднение является первичной операцией процесса металлизации отверстий в платах. Составы растворов для химического меднения плат и все условия выполнения этой операции аналогичны составам растворов и всем условиям химического меднения пластмасс, описанным на стр. 17. Однако некоторые особенности технологии производства печатных плат и материалов, подлежащих металлизации (стеклопластик), обуславливают ряд отличий как в последовательности операций, так и в применении дополнительных.

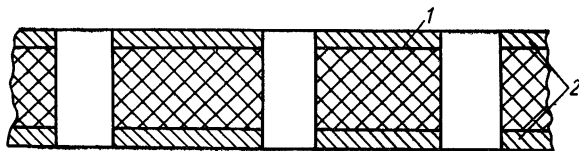


Рис. 4. Заготовка платы с просверленными отверстиями:

1 — диэлектрик; 2 — медная фольга

Ниже представлены варианты технологических процессов металлизации отверстий в печатных платах. Основная специфика металлизации плат заключается в том, что имеет место сочетание диэлектрического основания платы с приклеенной медной фольгой, как показано на рис. 4. По этой причине невозможно применять для активирования диэлектрика растворы, содержащие палладий в виде иона Pd^{2+} , так как вследствие контактного выделения металлического палладия на меди происходит увеличение расхода хлористого палладия и ухудшается качество сцепления осажденного металлического слоя с участками из медной фольги. Это обстоятельство приобретает особо важное значение, когда производят металлизацию сверленных отверстий в заготовках с большой поверхностью незащищенной медной фольги. Наличие открытой медной фольги при химическом меднении катализирует осаждение меди на нее, что, с одной стороны, влечет за собой нежелательный расход меди на металлизацию меди, а с дру-

гой — необходимость механической зачистки поверхности фольги от осевшей и слабо сцепленной меди.

В технологических процессах химического меднения заготовок плат используют поэтому для активирования или аммиачный раствор хлористого палладия в сочетании с обычным раствором сенсibilизирования или совмещенный раствор. С целью усиления каталитической активности растворов активирования после обработки в аммиачном растворе активирования и промывки необходимо платы обработать в растворе восстановителя (20—50 г/л гипофосфита натрия) в течение 2—3 мин. С этой же целью после активирования в совмещенном растворе следует обработать в растворе 20 г/л едкого натра в течение 2—5 мин. Операцию химического меднения можно выполнять в любом из растворов, представленных в табл. 4.

Слой химически осажденной меди весьма тонок (менее 1 мкм) и может быть легко поврежден или сильно окислен при выполнении последующих операций технологического процесса изготовления плат, поэтому его требуется «усилить» гальваническим осаждением меди толщиной 3—5 мкм в кислых электролитах меднения (сульфатный, фторборатный).

Неполадки, встречающиеся при химическом меднении, плат, такие же, как и при металлизации пластмасс (см. табл. 5), однако наиболее часто встречающийся дефект заключается в том, что на отдельных партиях плат отмечается некачественная металлизация большинства отверстий в платах. Этот дефект, как правило, вызван сверлением отверстий затупленными сверлами. В этом случае сверло создает слишком гладкую поверхность стенок отверстия, на которой плохо задерживаются растворы сенсактивации, и процесса химического меднения не происходит.

Некачественное меднение отверстий вызывается иногда отсутствием покачивания плат при обработке в растворах сенсактивации и химического меднения, при этом пузырьки воздуха в отверстиях затрудняют доступ растворов. Необходимо, чтобы применяемое оборудование обеспечивало равномерное покачивание плат с амплитудой 40—50 мм.

Все операции процесса химического меднения выполняются в строгой последовательности в ваннах, содержащих различные растворы, в сочетании с промывочными ван-

нами. Ванны устанавливаются в линию для удобства транспортирования подвесок с платами. В условиях серийного производства применяют автооператорные линии с программным управлением или управлением по жесткой циклограмме с помощью механического привода или электронных пультов. Эти линии модульной конструкции и позволяют компоновать ванны на различную производительность.

15. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ПРОВОДНИКОВ

Гальваническое меднение является одной из важнейших операций технологического процесса производства плат. Гальваническим осаждением меди создается необходимый по толщине слой металла в отверстиях и на проводниках печатной платы. Качество медного слоя, его распределение по толщине определяют качество металлизации и экономические показатели производства. Минимальная толщина слоя меди в отверстиях определена в 25 мкм. При малых толщинах меди металлизированные отверстия получают механически непрочными и после нескольких перепаек деталей легко разрушаются. Кроме того, при малой толщине слой меди бывает очень пористым, в результате чего в процессе пайки через поры проникают газообразные продукты из диэлектрика и водяные пары, что влечет за собой плохую смачиваемость припоя и недоброкачественную пайку выводов радиодеталей в отверстиях. Характерной особенностью меднения печатных плат является наличие большого числа отверстий, подвергаемых металлизации, поэтому электролиты меднения должны обладать хорошей рассеивающей способностью и в то же время допускать применение повышенной плотности тока в целях интенсификации процессов.

Следует учитывать также и такую особенность, как наличие фоторезистов или защитных красок, которые могут взаимодействовать с электролитом, что влечет за собой накопление вредных примесей органических веществ.

Основным фактором, определяющим выбор электролита, является отношение толщины платы к диаметру отверстий, что имеет особое значение при меднении многослойных печатных плат, когда число слоев может достигать до 20, а толщина платы до 5 мм.

На рис. 5, а показано распределение меди при осаждении ее в электролитах с низкой рассеивающей способ-

ностью, а на рис. 5, б—в электролитах с высокой рассеивающей способностью. Отношение толщины платы к диаметру отверстий — B/D , отношение толщины меди, осажденной на проводники, лежащие на поверхности платы, к толщине меди в отверстиях — S/H . В идеальном случае отношение S/H должно быть равным 1 независимо от отношения B/D , однако практически по мере увеличения отношения B/D резко возрастает величина отношения S/H . Так, сопоставление этих величин для сульфатного и пиро-

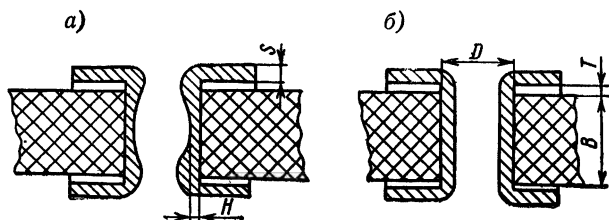


Рис. 5. Распределение электролитической меди по поверхности платы:

B — толщина платы; D — диаметр отверстия; S — толщина меди на проводниках; H — толщина меди в отверстиях; T — толщина медной фольги

фосфатного (без добавок поверхностно-активных веществ и блескообразователей) электролитов дало результаты, представленные в табл. 7.

Т а б л и ц а 7. Характер распределения меди на печатных платах

Тип электролита	S/H при B/D							
	0,2	0,4	1,1	2,1	3,0	4,1	4,9	6,8
Сульфатный	1,0	1,2	1,4	2,1	2,7	3,9	—	12,6
Пирофосфатный	1,0	1,1	1,2	1,3	1,9	2,4	3,5	4,0

Очевидно, что пирофосфатные электролиты меднения имеют с точки зрения получения наиболее выгодного отношения S/H явное преимущество по сравнению с кислыми. Но в то же время пирофосфатные электролиты более сложны в эксплуатации, так как требуют подогрева, малопроизводительны и не допускают возможности применения более высоких плотностей тока. По установившейся практике меднения плат кислые электролиты при-

меняют при отношении $B/D \leq 3$. При большей величине отношения B/D применяют пирофосфатные электролиты.

В производственной практике используют сульфатный, борфтористоводородный и пирофосфатный электролиты.

Сульфатный электролит со следующим составом (г/л) и режимом осаждения:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200—250
Кислота серная H_2SO_4	50— 75
Температура, °C	15— 25
Катодная плотность тока, А/дм ² :	
без перемешивания	1—2
с перемешиванием	2—3

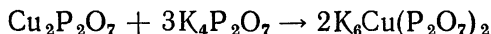
Борфтористоводородный электролит со следующими составом (г/л) и режимом осаждения:

Медь борфтористоводородная $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	230—250
Борфтористоводородная кислота HBF_4	5—15
Кислота борная H_3BO_3	15—40
Температура, °C	15—20
Катодная плотность тока, А/дм ² :	
без перемешивания	2—5
с перемешиванием	5—10

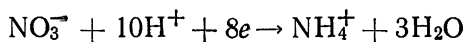
Пирофосфатный электролит со следующими составом (г/л) и режимом осаждения:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	90—100
Калий пирофосфатный $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	370—400
Аммоний азотнокислый NH_4NO_3	15—20
Аммиак 25%-ный NH_4OH	1—2
Температура, °C	18—25
Катодная плотность тока, А/дм ² :	1,5—2,5
pH	8,5—9,0

В пирофосфатном электролите медь находится в виде сложного комплекса $\text{K}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, который образуется при добавлении избытка пирофосфата калия по реакции



Пирофосфатный комплекс и свободный пирофосфат калия являются основными компонентами электролита. В качестве добавочных компонентов вводятся соли азотной кислоты и аммиак. Введение нитратов способствует повышению катодной плотности тока, препятствуя разряду водородных ионов, которые связываются на катоде в ионы NH_4^+ по реакции



Катионы аммония содействуют более интенсивному растворению медных анодов, препятствуя образованию пассивных пленок.

Некоторые из особенностей эксплуатации электролитов, связанные со спецификой меднения печатных плат, представлены ниже.

Перемешивание. Перемешивание электролита способом барботирования сжатым воздухом или механическими мешалками недостаточно эффективно, так как в зону отверстий, особенно отверстий малого диаметра, не обеспечивается подача свежего электролита и в результате этого осаждение меди на стенки отверстий происходит из сильно истощенного электролита в условиях предельного тока. Лучшие результаты достигаются в том случае, когда платы, жестко закрепленные на катодной штанге, совершают в электролите возвратно-поступательное движение, что позволяет осуществить хороший обмен электролита в отверстиях. Наиболее характерный дефект медного осадка, обусловленный плохим перемешиванием, заключается в образовании грубых «подгорелых» и шероховатых слоев меди в отверстиях.

Контактирование с подвеской. Хороший контакт платы с подвеской и подвески с катодной штангой особенно важен при обработке плат. Ухудшение контакта в любой из указанных точек приводит к тому, что толщина меди на данной плате оказывается меньше расчетной. Потеря контакта, которая может при этом произойти, влечет за собой частичное или полное растворение меди, осевшей в начальный период электролиза. Это явление происходит из-за того, что медненная поверхность платы, не будучи поляризована катодно, становится анодом по отношению к соседним платам, имеющим хороший контакт с катодной штангой. Для обеспечения хорошего контакта всех плат необходимо, чтобы платы присоединялись к подвеске с помощью резьбового соединения, а контактирующая часть подвески и штанги периодически очищались от окислов.

Загрязнения электролита органическими примесями. Печатные платы, подвергающиеся меднению, являются всегда источником попадания органических примесей в электролит вследствие наличия на их поверхности защитных красок, лаков, фоторезистов и других органических материалов. Органические примеси обуславливают

образование блестящих или полублестящих полос на медной поверхности, получение более напряженных хрупких осадков меди, растрескивающихся при термоударах. Уменьшить эффект загрязнения электролита органическими примесями можно правильным выбором защитных красок и фоторезистов, соблюдением режимов их сушки.

Удаление накапливающихся со временем органических примесей производят периодической или непрерывной фильтрацией электролита через активированный уголь. Пирофосфатные электролиты, будучи щелочными ($\text{pH} = 8,6 \div 9,0$) и нагретыми до температуры $60\text{—}80^\circ\text{C}$, более агрессивно воздействуют на органические материалы и больше нуждаются в обработке активированным углем. Как указывалось выше, кислые электролиты рекомендованы к применению при величине отношения $B/D \leq 4$. Наиболее распространенное в производстве плат отношение $B/D = 1,7$ имеет место при толщине плат 1,5 мм и диаметре отверстия 0,9 мм. При этом отношении B/D в кислых электролитах толщина осажденной меди на проводниках почти в два раза превышает толщину меди в отверстиях, а это означает, что для получения меди в отверстиях толщиной 25 мкм необходимо устанавливать время выдержки в ванне меднения в два раза больше расчетного. Это обстоятельство не всегда учитывается в производстве, в результате чего качество металлизации отверстий, которое не всегда удается своевременно проконтролировать, не обеспечивает выполнения последующей операции пайки радиодеталей из-за малой толщины меди в отверстиях. Увеличение продолжительности процесса меднения ведет к увеличению непроизводительного расхода металла, к значительному снижению производительности ванн и необходимости увеличения количества ванн. Расход электроэнергии также возрастает на осаждение дополнительного количества меди.

С целью существенного повышения эффективности процессов меднения в кислых электролитах специализированными зарубежными фирмами, такими как «Окси-металл» (Швейцария), «Шеринг» (ФРГ), «Шипли» (Англия) и др., разработаны фирменные электролиты сульфатного типа с добавками компонентов, которые обуславливают блескообразующий и выравнивающий эффект и снижение отношения S/H .

Отечественная промышленность в настоящее время также располагает такими добавками, описанными на стр. 36.

Как показали исследования и опыт практического применения добавочного компонента «ЛТИ-Авангард», эффект выравнивания толщины осаждаемой на платы меди весьма значителен. Так, при отношении $B/D = 4$ отношение $S/H = 1,0 \div 1,1$. Кроме эффекта выравнивания введение добавки обеспечивает получение гладкой блестящей поверхности меди, что, в свою очередь, позволяет уменьшить пористость осаждаемого на медь сплава олово—свинец и на 15—20 % снизить толщину этого покрытия. Разработанный сульфатный электролит меднения с добавкой «ЛТИ-Авангард» отличается еще и тем, что он имеет повышенную концентрацию свободной серной кислоты, что оказывает положительное действие на увеличение рассеивающей способности электролита. Весьма важным является также улучшение механических свойств осадков меди, они более эластичны, чем осадки, полученные из обычных сульфатных или борфторатных электролитов. Это имеет большое значение для плат, подвергающихся в эксплуатации термоударам, так как в эластичных осадках меди не образуется трещин при резком изменении температуры.

Состав электролита (г/л) и режим электроосаждения следующие:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60—70
Кислота серная H_2SO_4	150—180
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	50—60
Хлористый натрий NaCl	0,04—0,05
Блескообразующая добавка «ЛТИ-Авангард», мл/л	1—3
Температура, °C	18—25
Катодная плотность тока при перемешивании электролита качанием плат, А/дм ²	3—4

Аноды медные марки АМФ.

16. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Гальваническое осаждение различных металлов на проводники и стенки металлизированных отверстий применяется в следующих целях.

1. Получение стойкого в травильных растворах покрытия для защиты проводников и металлизированных отверстий от вытравливания.

2. Обеспечение пайки радиоэлементов на платы с применением малоактивных (некоррозионных) флюсов.

3. Получение покрытия с минимальным переходным сопротивлением для контактируемых элементов печатной платы в виде так называемых печатных разъемов, переключателей и т. п. Практическое применение в производстве печатных плат нашли следующие виды покрытий: сплав олово—свинец, серебро, золото, палладий. В технологических процессах, применяемых отдельными предприятиями, используют такие покрытия, как сплавы олово—никель, олово—висмут, олово—кобальт, а также покрытие сплавом Розе, наносимым путем погружения в расплав металлической композиции, состоящей из 25 %-ного олова, 25 %-ного свинца и 50 %-ного висмута.

Ниже даны краткие характеристики и рекомендации по применению отдельных видов покрытий.

Сплав олово—свинец. Сплав олово—свинец, содержащий олово в количестве $60 \pm 5\%$, т. е. сплав, близкий к эвтектическому составу (61,2% Sn), является самым дешевым и эффективным покрытием в производстве плат. Это покрытие хорошо защищает от вытравливания проводники и стенки отверстий при использовании в качестве травителей растворов на основе персульфата аммония или хлорита натрия. Покрытие сплавом олово—свинец, будучи оплавлено, обладает наилучшей способностью к пайке по сравнению с другими видами покрытий, что является чрезвычайно важным при монтаже на плату радиокомпонентов и их групповой пайке на «волне» расплавленного припоя ПОС-60.

Для обеспечения отмеченных выше свойств достаточна толщина слоя покрытия в пределах 9—12 мкм; с учетом неизбежной неравномерности распределения покрытия расчетная толщина его принимается 12—15 мкм. Для электролитического осаждения сплава могут использоваться различные типы электролитов: фторборатные, кремнистофторводородные, фенолсульфоновые. Однако наиболее простыми в приготовлении и наиболее стабильными в работе являются фторборатные. Основным требованием, предъявляемым к электролиту для получения сплава, является максимальное постоянство состава сплава, осажденного как на поверхности платы, так и в отверстиях. Известно, что состав сплавов при электролитическом осаждении значительно зависит от катодной плотности тока и чем

она выше, тем больше содержится более электроотрицательного металла. При покрытии плат плотность тока в отверстиях в три-четыре раза меньше, чем плотность тока на поверхности, поэтому при нанесении покрытий в обычно применяемых в гальванотехнике электролитах получаются неудовлетворительные результаты. При последующем оплавлении покрытия (из-за различия в температуре плавления сплава в различных точках платы вследствие больших отклонений в составе сплава) наблюдаются неоднородное оплавление, плохая смачиваемость поверхности и тому подобные дефекты. Обеспечить постоянство состава сплава при различных плотностях тока можно введением добавок поверхностно-активных веществ и применением электролита с повышенной против обычного концентрацией борфтористоводородной кислоты.

На основании проведенных испытаний рекомендованы следующие электролит (г/л) и режим осаждения для покрытия печатных плат сплавом олово — свинец:

Борфтористоводородное олово $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ (в пересчете на металл)	14—16
Борфтористоводородный свинец $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ (в пересчете на металл)	8—10
Борфтористоводородная кислота HBF_4 (свободная)	250—300
Борная кислота H_3BO_4	25—30
Пептон или клей	3—5
Гидрохинон	1
Температура, °C	18—25
Катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—2,0

Исследования равномерности распределения покрытия на поверхности и в отверстиях показали, что при отношении толщины платы к диаметру отверстий (весьма важная характеристика платы), равном 3,5 : 1, состав сплава отклоняется от номинала в пределах $\pm 5\%$. Наличие в электролите двух поверхностно-активных веществ способствует также улучшению рассеивающей способности, что позволяет получать разброс покрытия по толщине в пределах 5—10% в зависимости от конструктивных особенностей плат.

Следует обратить внимание на недопустимость попадания в электролит ионов меди в качестве примеси, что встречается в практике в результате плохой промывки при переносе плат из ванны меднения в ванну покрытия сплавом. Даже самые малые количества меди (до 0,05 г/л), включаясь в покрытие, резко ухудшают способность по-

крытия к пайке. Наличие в электролите мельчайших частиц пыли и других механических загрязнений приводит к повышенной пористости покрытий. Пористость создает возможность кислороду проникать до меди и окислять ее, вследствие чего сокращается период хранения плат до выполнения операции пайки. Оплавление покрытий решает несколько проблем. Оно обуславливает получение истинного сплава типа припоя ПОС-60, устраняет пористость покрытия и, кроме того, расплавленный металл в процессе оплавления стекает на оголенные боковые участки проводников, образовавшиеся после травления. Оплавление покрытия из сплава олово—свинец производят погружением в горячее масло или глицерин, однако более эффективным является нагрев с помощью инфракрасного излучения в установках, в которых платы перемещаются транспортером через камеру, оборудованную достаточно мощными источниками инфракрасного излучения (лампы). Перед оплавлением платы подвергаются флюсованию, а для удаления остатков флюса после оплавления платы тщательно промывают водой. Весьма перспективными электролитами для покрытия сплавом олово—свинец являются электролиты с блескообразующими добавками, которые позволяют получать блестящие или полублестящие беспористые покрытия, которые хорошо смачиваются расплавленным припоем и не нуждаются в оплавлении, как это необходимо делать при использовании матовых покрытий. Однако широкого практического применения подобные электролиты не получили и применение их ограничивается еще опытным производством.

Покрывание золотом. Покрытие проводников печатной платы золотом является хорошей защитой от вытравливания при использовании любых травильных растворов. Однако применение золотого покрытия для этой цели не оправдано из-за высокой стоимости золота. Кроме того, золото значительно хуже смачивается припоем, а в процессе пайки частично растворяется в припое, ухудшая его физические свойства.

В настоящее время повсеместно золотое покрытие применяют только для той части некоторых плат, которые служат конечными контактами (ламелями) печатных разъемов.

Толщина слоя золота на ламелях должна быть достаточной, чтобы обеспечить стойкость против истирания

при многократных сочленениях платы с соединительной колодкой, в которой происходит контактирование ламелей с пружинящими контактами. Учитывая это обстоятельство, покрытие чистым золотом, как правило, не применяют, а используют процессы твердого золочения, которые позволяют осаждать золото, легированное незначительным количеством кобальта или никеля.

При толщине «твердого золота» в пределах 2—3 мкм обеспечивается до 800—1000 сочленений плат с соединительной колодкой. С целью исключения возможности диффузии меди в золотое покрытие и ухудшения в результате этого переходного электрического сопротивления на медный проводник наносят подслои никеля толщиной 9—12 мкм. Никелевое покрытие должно быть гладким, поэтому целесообразно осаждать его в электролитах блестящего никелирования.

Для золочения применяют кислые электролиты,готавливаемые из золота в виде дицианаурата $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Рекомендуемые составы № 1 и 2 электролитов (г/л) и режимы осаждения золота следующие:

Состав № 1

Дицианаурат калия $\text{KAu}(\text{CN})_2$ в пересчете на золото	8—10
Кислота лимонная	30—40
Калий лимоннокислый трехзамещенный	30—40
Кобальт сернокислый CoSO_4	1—2
Температура, °С	35—45
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,5

Состав № 2

Дицианаурат калия $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (в пересчете на золото)	8—10
Кислота лимонная	30—40
Калий лимоннокислый трехзамещенный	30—40
Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1—3
Температура, °С	35—45
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,4—0,7

Палладирование. Палладиевое покрытие, относящееся к категории покрытий драгоценными металлами, целесообразно применять взамен золотого покрытия на ламелях печатных разъемов как более дешевое и твердое. Однако область его применения должна быть ограничена условиями, в которых находятся платы. Дело в том, что палладий, будучи весьма активным катализатором для различных химических процессов, способствует образо-

ванию на его поверхности полимеризованных пленок органических материалов, выделяющихся из пластмасс, пропиточных и лакокрасочных материалов, неизбежно присутствующих в аппаратуре. По этой причине возможно повышение переходного электрического сопротивления, вплоть до потери контакта в разъеме, в случае, если аппаратура находится в герметизированном состоянии. Покрытие палладием может быть рекомендовано при наличии хорошей вентиляции в системе. Осаждение палладия производится в аммиакатных электролитах.

Серебрение. Серебрение использовалось в качестве защитного покрытия проводников и металлизированных отверстий наряду с покрытием сплавом олово—свинец. Однако за последние годы в связи с совершенствованием процессов покрытия сплавом олово—свинец и применением травильных растворов на основе персульфата аммония или хлорита натрия применение серебрения резко сократилось и дальнейшее его использование является совершенно неперспективным.

Недостатком серебряного покрытия является не только его дефицитность и высокая стоимость, но также и ряд других существенных дефектов плат, вызванных наличием серебра. Так, например, серебро обладает свойством мигрировать в диэлектрические материалы плат и снижать этим сопротивление изоляции диэлектриков. Серебряные покрытия значительно хуже поддаются пайке чем оловянно-свинцовый сплав, поэтому при монтаже радиокомпонентов серебряные проводники на платах принято облуживать горячим способом сплавом ПОС-60. Осаждение серебра производится обычно в цианистых или дицианаргентатных электролитах, которые, будучи сильнощелочными, в значительной степени разрушают фоторезисты, краски и т. п. материалы, используемые для защиты пробельных мест.

17. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ РИСУНКОВ

Защитные рисунки печатной схемы можно получить в позитивном или негативном изображении в зависимости от способа изготовления печатной платы, т. е. рисунок схемы может быть нанесен на участки плат (проводники) с целью защиты их от вытравливания или может быть на-

несен с целью защиты пробельных мест от осаждения на них гальванических покрытий.

Промышленное применение получили в основном два способа получения рисунков схемы; фотопечатаение и сеткография.

Фотопечатаение. Процесс фотопечатаения в некоторой степени аналогичен процессу получения фотографических снимков с негатива методом контактной печати. На поверхность платы наносят фоточувствительный слой органических полимерных материалов (фоторезистов), которые под действием световых лучей определенной длины волны претерпевают химические изменения, сопровождающиеся изменением растворимости в каком-либо растворителе (проявителе). Например, фоторезисты на основе поливинилового спирта, ставшего чувствительным к воздействию света благодаря хромовокислым солям, под действием света становятся нерастворимыми в воде.

В промышленности используются фоторезисты преимущественно в виде жидких композиций различных видов, известных под названиями: ФПП — фотополимерная композиция для плат, «холодная эмаль», фоторезист ПВС и др. За последние годы в промышленности появились более технологичные сухие пленочные фоторезисты типа СПФ-1, СПФ-2, СПФ-3, вытесняющие жидкие фоторезисты.

Жидкие фоторезисты. Наибольшее распространение в промышленности получил фоторезист на основе поливинилового спирта (ПВС), состав (г/л) которого следующий:

Поливиниловый спирт (сухой)	70—120
Двуххромовокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	8—10
Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100—120

Фоторезист готовится следующим образом. Навеску сухого порошка ПВС замачивают в дистиллированной воде на одни сутки. Затем на водяной бане при температуре 98°C растворяют ПВС в течение 4—6 ч при непрерывном перемешивании. Двуххромовокислый аммоний растворяют в отдельной порции дистиллированной воды, куда вливают этиловый спирт в соответствии с расчетом. Полученный раствор соединяют с раствором ПВС и доводят объем дистиллированной водой до рабочего уровня.

Жидкие фоторезисты могут наноситься на поверхность плат различными способами: окунанием (преимущественно для ФПП), поливом с последующим центрифугированием,

накатыванием с помощью валиков, пульверизацией, электростатическим распылением.

Методы окунания и полив с последующим центрифугированием не пригодны для нанесения фоторезистов на заготовки плат с отверстиями, так как из зоны отверстий они вытекают, и этими способами не удастся достигнуть равномерности слоя фоторезиста по толщине. Методы окунания и полива пригодны в условиях опытного производства, когда операцию сверления можно производить после фотопечати.

Методы накатывания фоторезиста и электростатического распыления пригодны для использования их на заготовках с просверленными отверстиями, однако они более сложны и требуют применения специального оборудования.

Следующим этапом после нанесения на поверхность фоторезиста является экспонирование или контактная печать схемы. При экспонировании на слой фоторезиста накладываются фотопленки с негативным или позитивным изображением схемы (в зависимости от выбранного технологического процесса) и плотно прижимаются в результате создания вакуума в копировальной рамке. При двусторонней печати совмещение изображений достигается с помощью приспособлений в виде плит со штырьками, на которые устанавливаются платы, имеющие соответствующие отверстия на технологическом поле в заготовках. Экспонирование осуществляется действием сильного источника света в виде ртутно-кварцевых ламп, ламп дневного света и т. п. в специальных установках. Время экспонирования зависит от типа фоторезиста, освещенности, оптической плотности фотоштампа (негатива или позитива) и подбирается обычно опытным путем.

После операции экспонирования изображение схемы проявляется, т. е. смывается незадублированная светом часть фоторезиста в соответствующем растворителе. Фоторезист на основе ПВС проявляется в теплой воде. Для фоторезиста ФПП таким растворителем является раствор кальцинированной соды 30—40 г/л при температуре 20—25° С. Продолжительность проявления 1—2 мин.

Более подробно техника нанесения, экспонирования, проявления и другие операции, связанные с применением жидких фоторезистов, описаны в справочных руководствах [4] и в технологической документации.

Сухие пленочные фоторезисты (СПФ). Сухие пленочные фоторезисты представляют собой трехслойную композицию, в которой первый и третий слои — защитные, а средний слой представляет собой собственно фоторезист весьма сложного состава. Основу фоторезиста составляют мономеры с двойными связями, способные к полимеризации под действием света, и полимерные связующие. В состав фоторезиста вводятся также сенсibilизаторы, ингибиторы, адгезивы, красители и пластификаторы. Структура фоторезиста представлена на рис. 6.

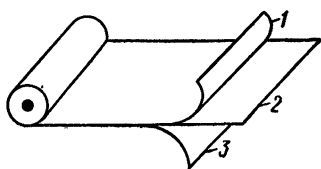


Рис. 6. Структура пленочного фоторезиста:

1 — полиэтиленовая пленка;
2 — пленочный резист; 3 — лавсановая пленка

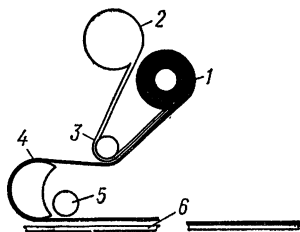


Рис. 7. Схема нанесения пленочного фоторезиста на плату:

1 — рулон СПФ; 2 — бобина для намотки полиэтиленовой пленки; 3 — вал протяжки; 4 — нагреваемая колодка; 5 — отделительный валик; 6 — плата

Импортные сорта фоторезиста типа «Ристон» выпускаются в четырех модификациях и имеют толщину слоя фоторезиста 12,5; 25; 37,5; 62,5 мкм.

Отечественные пленочные фоторезисты марок СПФ-1, СПФ-2 имеют толщину фоторезиста 20, 40 и 60 мкм.

Пленочные фоторезисты значительно технологичнее жидких фоторезистов, обеспечивают возможность нанесения рисунка схемы на заготовки с отверстиями, обладают высокой стойкостью к действию травильных растворов и к электролитам гальванических ванн.

Сухие пленочные фоторезисты наносятся на платы посредством прокатывания их горячим валиком через защитную лавсановую пленку в установках-ламинаторах. Защитная полиэтиленовая пленка перед этим отделяется и наматывается на вспомогательную бобину. Схематически операция нанесения СПФ представлена на рис. 7. В том случае, когда СПФ наносится с целью защиты от вытрав-

ливания, используют фоторезист толщиной 20 мкм, для гальванических операций применяют пленку толщиной 40—60 мкм. После накатки СПФ платы выдерживают в течение 30 мин при комнатной температуре в помещении с желтым светом (так называемое неактиничное освещение) для снятия внутренних напряжений в пленке. Экспонирование производят через прозрачную лавсановую пленку, так же, как и для жидких фоторезистов, применяя ультрафиолетовый источник света в виде ртутно-кварцевых ламп. Перегрев платы недопустим, иначе происходит прилипание защитной лавсановой пленки к фоторезисту. Проявление изображения рисунка производится в установках струйного типа действием растворителя метилхлороформа в течение 1—2 мин. Некоторые типы СПФ, так называемые водопроявляемые, проявляют в струях 2%-ной кальцинированной соды.

Удаление фоторезиста по окончании операции травления или гальванического покрытия сплавом олово—свинец производят также распылением растворителя хлористого метилена под более сильным давлением (3—4 кгс/см²). С целью более полного удаления остатков фоторезиста и пленок органических материалов платы дополнительно подвергают промывке действием струек воды под напором 2—3 кгс/см².

При обработке СПФ следует иметь в виду, что растворители метилхлороформ и хлористый метилен не горючи, но чрезвычайно токсичны. Поэтому все операции, связанные с их применением, должны производиться в хорошо загерметизированных установках, оснащенных вытяжными устройствами.

В установках для проявления и для снятия фоторезиста предусматривается замкнутый цикл использования растворителей; после орошения плат растворители поступают в дистиллятор, где происходит их дистилляция и чистые растворители перекачиваются на повторное использование. Кубовые остатки от дистилляции периодически извлекаются и отвозятся за пределы населенных пунктов для захоронения в специально отведенных местах.

Сеткография. Сеткография является весьма эффективным способом нанесения защитных рисунков схемы в условиях серийного производства при большом количестве одинаковых по рисунку плат (более 50 шт.). Сеткография относится к методам трафаретной печати которая

предусматривает изготовление трафарета на шелковой, нейлоновой или металлической сетке из нержавеющей стали. Защитная краска с помощью ракеля (шпателя) продавливается через открытые ячейки сетки на подложенную под сетку плату и создает на ней рисунок схемы, негативным по отношению к трафарету. Для получения достаточно четкого защитного рисунка на плате необходимо, чтобы сетка была хорошо натянута в рамке и чтобы применялись краски, специально подобранные для этой цели.

Для производства двусторонних печатных плат с металлизацией отверстий применяется гальваностойкая краска для трафаретной печати марки СТ-13. При изготовлении односторонних печатных плат изделий массового производства применяют более дешевые красочные составы на основе литопонных белил.

Благодаря совершенствованию методов изготовления сетчатых трафаретов точность рисунка схемы непрерывно повышается и представление о том, что сеткография применима лишь для относительно простых плат, неверно.

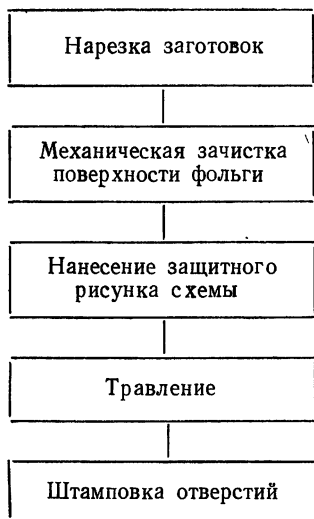
В настоящее время методом сеткографии достигается возможность получения защитных рисунков схемы с шириной проводников и зазорами между ними до 0,2 мм.

18. СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

В п. 12 описаны методы изготовления печатных плат без указания последовательности технологических операций и особенностей технологического процесса, характерного для каждого метода. На схемах 2—4 представлены схематично наиболее рациональные технологические процессы производства плат. Вспомогательные операции, как промывки, сушка, обезжиривание и т. п., на схемах не показаны.

Изготовление простейших односторонних плат показано на схеме 2. Нарезка заготовок производится с помощью гильотинных ножниц или штамповкой. Способ получения защитного рисунка зависит от характера производства: для опытного и мелкосерийного применяется фотопечать и для крупносерийного — сеткография. Травление осуществляется в растворах хлорного железа или хлорной меди. Для технологического процесса изготов-

Схема 2. Технологический процесс изготовления печатных плат методом травления



ления печатных плат электрохимическим методом (схема 3), когда используются нефольгированные материалы, весьма характерным является нанесение слоя адгезионного покрытия из материалов на основе эпоксидных смол или полимера АБС. Адгезионный слой, подвергнутый травлению, обеспечивает прочное сцепление меди с основой. Тонкий слой химически осажденной по всей поверхности меди усиливается гальваническим меднением до толщины 4—6 мкм.

Схема 3. Технологический процесс изготовления плат электрохимическим методом

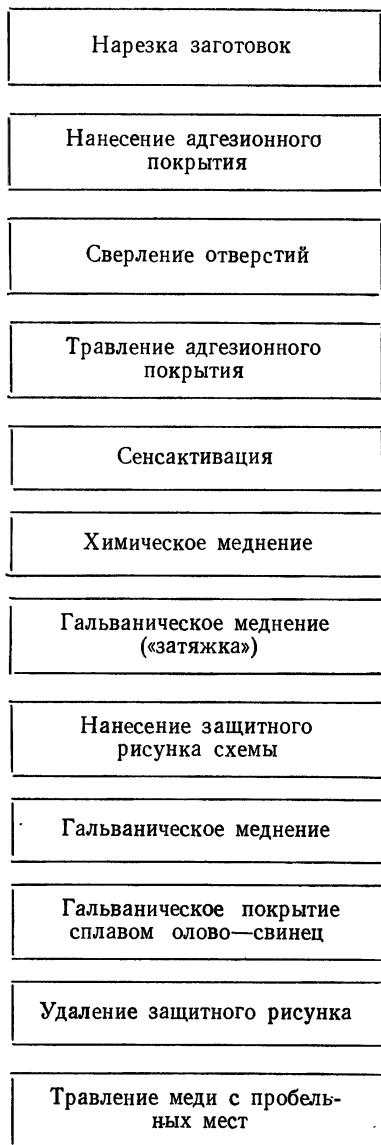


Схема 4. Технологический процесс изготовления печатных плат комбинированным методом

Нарезка заготовок

Механическая зачистка
поверхности фольги

Вариант 1

Сверление отверстий

Сенсактивация

Химическое меднение

Гальваническое меднение
(«затяжка»)

Нанесение защитного
рисунка схемы

Гальваническое меднение

Гальваническое покрытие
сплавом олово—свинец

Удаление защитного
рисунка

Травление меди
с пробельных мест

Вариант 2

Нанесение защитного
рисунка схемы

Покрытие лаком

Сверление отверстий

Сенсактивация

Химическое меднение

Удаление лаковой пленки

Гальваническое меднение

Гальваническое покрытие
сплавом олово—свинец

Удаление защитного
рисунка

Травление меди
с пробельных мест

Защитный рисунок получают фотопечатью или сѣтко-графически в зависимости от условий производства. При последующих гальванических операциях медь и покрытие сплавом олово—свинец наносится только на проводники. После удаления защитного рисунка схемы медь с пробельных участков легко стравливается в растворах на основе персульфата аммония.

Наибольшее распространение получили технологические процессы изготовления печатных плат комбинированным способом, т. е. сочетанием операций химико-электролитической металлизации и вытравливания медной фольги.

На схеме 4 представлено два варианта процесса изготовления плат.

Первый вариант предусматривает процесс для серийного производства, второй — для опытного и мелкосерийного. В первом варианте химическая металлизация отверстий производится до нанесения защитного рисунка схемы, поэтому сверление отверстий производят на станках с программным управлением.

Во втором варианте возможно использование обычных сверлильных станков с ручным управлением и сверление отверстий выполнять по отпечатку защитного рисунка схемы. В этом варианте для предохранения защитного рисунка от осаждения меди при химическом меднении предусматривается покрытие лаком и удаление его перед гальваническими операциями. Второй вариант является поэтому более трудоемким и не рекомендуется для серийного производства.

V МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

19. РАСТВОР СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЯ

Определение двуххлористого олова объемным иодометрическим методом. Метод основан на окислении иодом двухвалентного олова до четырехвалентного в кислой среде по реакции



Для установления поправочного коэффициента 0,1 н. раствора иода 12,7 г металлического иода растворяют в небольшом количестве воды, в которой предварительно должно быть растворено 20 г иодистого калия, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. Поправочный коэффициент раствора иода устанавливают по 0,1 н. раствору серноватистокислого натрия. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 20 мл 0,1 н. раствора иода и титруют 0,1 н. раствором серноватистокислого натрия до перехода темной окраски раствора в светло-желтую. Затем приливают 1—2 мл крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Поправочный коэффициент раствора иода рассчитывают по формуле

$$K = a/b,$$

где K — поправочный коэффициент иода; a — количество 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия, израсходованного на титрование, мл; b — количество 0,1 н. раствора иода, взятое на титрование, мл.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 5 мл испытуемого раствора, приливают 20 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и 50 мл воды, добавляют 0,5—1,0 г двууглекислого натрия или кусочек мрамора и титруют в среде углекислого газа 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала (0,5% раствора) до появления не исчезающей синей окраски раствора. Содержание двухлористого олова (г/л) в электролите рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aTK1000 \cdot 1,901}{v},$$

где a — количество 0,1 н. раствора иода, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора иода по олову, г/мл; K — поправочный коэффициент раствора иода; v — количество раствора, взятое на анализ, мл; 1,901 — коэффициент пересчета олова на двухлористое олово.

Определение соляной кислоты объемным ацидиметрическим методом. Олово во избежание гидролиза его солей во время фильтрования связывают в комплекс щавелевокислым натрием. Соляную кислоту титруют едким натром в присутствии индикатора метилового красного. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл раствора

сенсibiliзирования, прибавляют 40 мл насыщенного раствора щавелевокислого натрия и отстаивают в течение 10—15 мин. Затем к раствору прибавляют 50 мл воды, 3—4 капли индикатора метилового красного и титруют 0,5 н. раствором едкого натра до перехода окраски раствора из розовой в желтую. При исчезновении окраски раствора в процессе титрования добавляют еще 3—5 капель индикатора и продолжают титрование. Содержание свободной соляной кислоты в растворе (г/л) рассчитывают по формуле:

$$H = \frac{aT1000}{v}$$

где a — количество 0,5 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование, мл; T — титр 0,5 н. раствора едкого натра по соляной кислоте, г/л; v — количество раствора, взятое на анализ, мл;

20. РАСТВОР АКТИВИРОВАНИЯ

Определение хлористого палладия весовым методом.

Метод основан на осаждении палладия из слабокислого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима с последующим отделением осадка диметилглиоксимата палладия, его высушиванием и прокаливанием.

В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл раствора, прибавляют 50 мл воды, нагревают до температуры 50—60° С и осаждают палладий 1 %-ным раствором диметилглиоксима. Раствор с осадком диметилглиоксимата палладия отстаивают в теплом месте 20 мин, фильтруют, промывают несколько раз горячей водой, сушат и прокаливают при температуре не выше 700° С в течение 30 мин. Полученную после прокаливания окись палладия охлаждают и взвешивают. После прокаливания осадка содержание хлористого палладия (г/л) в растворе рассчитывают по формуле

$$H = \frac{a1000 \cdot 1,449}{v},$$

где a — вес осадка окиси палладия, г; 1,449 — коэффициент пересчета окиси палладия на хлористый палладий; v — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Определение соляной кислоты объемным методом.

10 мл раствора для активирования разбавляют водой до

100 мл в мерной колбе. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл этого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до слабого помутнения. Во время титрования раствор перемешивают магнитной мешалкой.

Содержание соляной кислоты (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aT1000}{m},$$

где a — количество едкого натра, израсходованного на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора едкого натра по соляной кислоте, г/мл; m — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Определение палладия в совмещенном растворе. Определение палладия производят весовым методом путем осаждения его диметилглиоксимом. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл раствора, приливают 20 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до исчезновения темной окраски раствора. Затем добавляют 150 мл дистиллированной воды, нагревают до выпадения осадка метаоловянной кислоты. Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают через плотный фильтр с беззольной бумажной массой и промывают разбавленной азотной кислотой (5 мл HNO_3 , разбавленной 1 : 1, на 0,5 л дистиллированной воды). Фильтрат нагревают до 60—70° С, добавляют 15 мл диметилглиоксима (1 %-ный раствор), выдерживают в теплом месте 20—30 мин. Осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. Затем осадок переносят в фарфоровом тигле в муфельную печь, прокаливают при температуре 700° С в течение 30 мин, охлаждают и взвешивают. Расчет производят по формуле, приведенной выше.

21. РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Определение сернокислой меди объемным иодометрическим методом. Метод основан на восстановлении двухвалентной меди иодистым калием в одновалентную в кислой среде по реакции



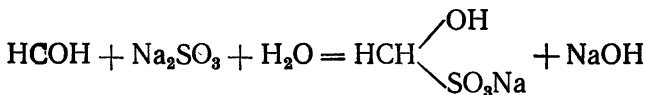
Выделившийся иод в количестве, эквивалентном содержанию меди, титруют раствором серноватистокислого на-

трия в присутствии крахмала. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 5 мл анализируемого раствора, приливают 30 мл воды и 15 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³), разбавленной 1 : 5, кипятят 10 мин, охлаждают и добавляют 10 мл раствора Брунсе (130 г роданистого калия и 20 г иодистого калия в 1 л раствора) и 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, затем титруют 0,05 н. раствором серноватистокислого натрия до исчезновения синей окраски раствора. Содержание сернокислой меди в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aT3,93 \cdot 1000}{v},$$

где a — количество 0,05 н. раствора серноватистокислого натрия, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,05 н. раствора серноватистокислого натрия по меди, г/л; 3,93 — коэффициент пересчета меди на сернокислую медь; v — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Определение формалина объемным алкалиметрическим методом. Метод основан на связывании сульфитом натрия формальдегида в формалинбисульфит по реакции



Выделившуюся щелочь титруют раствором кислоты. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 1—2 г сульфита натрия, приливают 40—50 мл воды, перемешивают до растворения соли. В ту же колбу отбирают 10 мл анализируемого раствора, перемешивают и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски раствора. Содержание формальдегида в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{(b - a) T 1000}{v},$$

где b — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование при определении формальдегида, мл; a — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование при определении едкого натра, мл; T — титр 0,5 н. раствора соляной кислоты по формальдегиду, г/мл; v — количество анализируемого раствора, взятое на анализ, мл.

Определение свободной щелочи объемным алкалиметрическим методом. Углекислый натрий осаждают хлористым барием и свободную щелочь титруют раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 20 мл анализируемого раствора, приливают 60—70 мл воды, 10 мл 10%-ного раствора хлористого бария и 8—10 капель фенолфталеина и, не отфильтровывая осадка, титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Содержание свободной щелочи (в пересчете на NaOH) в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aT1000}{v},$$

где a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора соляной кислоты по едкому натру, г/мл; v — количество раствора, взятое на анализ, мл.

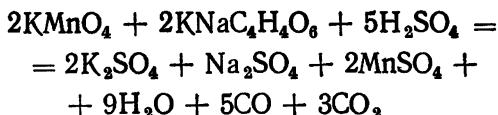
Определение углекислого натрия алкалиметрическим методом. Углекислый натрий осаждают хлористым барием, осадок углекислого бария отфильтровывают и титруют раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 20 мл раствора, разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 20 мл 10%-ного раствора хлористого бария, перемешивают и дают отстояться. Затем раствор с осадком углекислого бария фильтруют, осадок промывают 3—4 раза водой, переносят вместе с фильтром в колбу, в которой велось осаждение, приливают 50 мл воды, 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски раствора из желтой в розовую. Содержание углекислого натрия в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aT1000}{v},$$

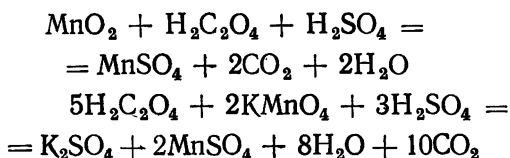
где a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора по углекислому натрию, г/см³; v — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Определение калия-натрия виннокислого (сегнетова соль) перманганатометрическим методом. Сегнетову соль

окисляют марганцовокислым калием в кислой среде в присутствии катализатора — сернокислого марганца



Избыток марганцовокислого калия, образующий в этих условиях осадок двуокиси марганца, определяют, прибавляя точно отмеренное количество щавелевой кислоты, избыток которой титруют марганцовокислым калием:



Вначале устанавливают титр 0,1 н. KMnO_4 по калию-натрию виннокислому, г/мл:

$$T = \frac{H}{a - (cl - a_1)},$$

где H — количество калия-натрия виннокислого, содержащегося в 20 мл стандартного раствора, г; a — количество 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованное на титрование до образования осадка двуокиси марганца; c — количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, прибавленное к стандартному раствору калия-натрия виннокислого при установке титра, мл; l — соотношение между растворами 0,1 н. раствора и 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (определяется при нагреве до 80°C); a_1 — количество 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованное на титрование избытка щавелевой кислоты, мл.

К аликвотной части раствора, содержащей 1 мл, приливают 10 мл серной кислоты, разбавленной в отношении 1 : 1, 10 мл раствора сернокислого марганца (10%-ный раствор), разбавляют водой до 200—250 мл, нагревают до 80 — 90°C и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления не исчезающей мути двуокиси марганца. Добавляют 5 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, вновь нагревают до 80 — 90°C и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до появле-

ния розовой окраски раствора. Содержание калия-натрия виннокислого в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{a - (cl - a_1) T 1000}{m},$$

где a — количество 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, израсходованное на титрование до образования осадка двуокиси марганца, мл; c — количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, прибавленное к пробе, мл; l — соотношение между растворами KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; a_1 — количество 0,1 н. раствора, израсходованное на титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл; T — титр 0,1 н. раствора KMnO_4 по калию-натрию виннокислому, г/мл; m — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Определение трилона Б объемным методом. В мерную колбу емкостью 100 мл набирают 5 мл раствора, разбавляют водой до метки и отбирают 20 мл полученного раствора в коническую колбу емкостью 250 мл. К раствору добавляют соляную кислоту, разбавленную в отношении 1 : 1, до $\text{pH} = 2$ и 2 мл спиртового раствора индикатора ксилолового оранжевого. Затем титруют 0,1 н. раствором азотнокислого висмута до перехода окраски из зелено-желтого в красно-фиолетовую. Содержание трилона Б (г/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{aTl1000}{m},$$

где a — количество 0,1 н. раствора азотнокислого висмута, израсходованное на титрование трилона Б, мл; T — титр 0,1 н. раствора азотнокислого висмута по трилону Б, г/мл; l — соотношение между 0,1 н. растворами трилона Б и висмута азотнокислого; m — количество раствора, взятое на анализ, мл.

Список литературы

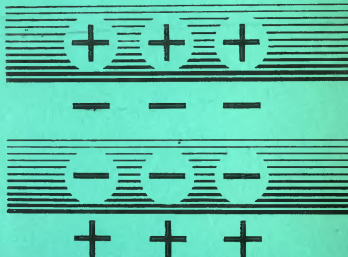
1. Грекова Н. А., Швыркова В. Н., Косарева Н. И. Совершенствование процесса электролитического нанесения сплава олово—свинец. — В кн.: Высокопроизводительные электролиты для нанесения металлических покрытий. ЛДНТП, 1975, с. 29—33.
2. Никандрова Л. И. Химические способы получения металлических покрытий. Л., «Машиностроение», 1971. 103 с.
3. Никандрова Л. И., Герасимова Н. И., Иванова Л. В. Анализ электролитов и растворов. Л., Госхимиздат, 1963. 310 с.
4. Справочник по печатным схемам. Пер. с англ. М., «Советское радио», 1972. 695 с.
5. Федулова А. А., Котов Е. П. Многослойные печатные платы. М., «Советское радио», 1973. 48 с.
6. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., «Химия», 1972. 165 с.
7. Щербаков А. В. Разработка технологии изготовления печатных плат аддитивным методом с применением полимеров АБС. — В кн.: Электролитические и химические процессы в производстве печатных плат. ЛДНТП, 1974, с. 70—73.

Оглавление

Предисловие	3
I. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС	4
1. Назначение металлизации	—
2. Способы металлизации	5
3. Подготовка поверхности	8
II. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИ- ЭЛЕКТРИКОВ	13
4. Назначение и способы металлизации	—
5. Подготовка поверхности	15
III. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕ- НИЕ МЕТАЛЛОВ	17
6. Сенсибилизирование	—
7. Активирование	19
8. Химическое меднение	23
9. Химическое никелирование	29
10. Химическое серебрение	34
11. Электролитические покрытия	35
IV. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ	38
12. Назначение печатных плат и способы их изготовления	—
13. Травление	44
14. Химическое меднение плат	52
15. Гальваническое меднение проводников	54
16. Гальванические покрытия	59
17. Получение защитных рисунков	64
18. Схемы технологических процессов изготовления печатных плат	69
V. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ	72
19. Раствор сенсибилизирования	—
20. Раствор активирования	74
21. Раствор химического меднения	75
Список литературы	80



БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА



В.А.ИЛЬИН

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ